PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-099703

(43) Date of publication of application: 02.04.2004

(51)Int.Cl.

C08L 67/04 C08J 5/00 C08K 3/22 C08K 5/16 C08L 83/04 C09K 21/02 C09K 21/10 C09K 21/12 C09K 21/14 // C08L101/16

(21)Application number : 2002-261830

(71)Applicant: MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing:

06.09.2002

(72)Inventor: TAKAGI JUN

TANAKA KAZUYA

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND FLAME-RETARDANT MOLDED ARTICLE (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition provided with flame retardancy and containing a lactic acid resin with a controlled reduction in molecular weight, and a molded article obtained from the resin composition.

SOLUTION: The flame-retardant resin composition is obtained by adding a non-halogenated nonionic flame retardant and/or a nitrogenous flame retardant to a resin composition comprising mainly a lactic acid resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The flame-retardant-resin constituent which added the non halogen system nonionic flame retarder and/or the nitrogen flame retardant to the resin constituent which uses lactic-acid system resin as a principal component.

[Claim 2]

The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 whose oxygen index is 21.5 or more.

[Claim 3]

The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 or 2 whose non halogen system nonionic flame retarders are a silicone system compound and/or a metallic oxide.

[Claim 4]

The fire-resistant Plastic solid which comes to fabricate a flame-retardant-resin constituent according to claim 1 to 3.

[Claim 5]

The fire-resistant Plastic solid according to claim 4 whose relative degree of crystallinity is 50 - 100%. [Claim 6]

The fire-resistant Plastic solid according to claim 4 or 5 used as household-electric-appliances components or autoparts.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the fire-resistant Plastic solid fabricated a flame-retardant-resin constituent and from now on.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Plastics is widely used for a packing material, daily necessaries, irrigation|drainage-and-reclamation-engineering system materials, household-electric-appliances components, autoparts, etc. from the outstanding workability and physical properties. The point which is, on the other hand, using as the raw material the petroleum which is an exhaustible resource, the waste treatment when being discarded after use, etc. are a big social problem.

[0003]

In order to solve these problems, the biodegradable plastic of the vegetable origin is beginning to be put in practical use. Polylactic acid is raised as a typical example of a product. Polylactic acid is plastics which used corn and a sugar cane as the raw material, and carried out the polymerization of the lactic acid fermented and obtained.

[0004]

however, the example by which polylactic acid was put in practical use as a packing material or consumable goods like daily necessaries -- a large number (refer to the patent reference 1 and patent reference 2 grade) -- there is almost no operating experience in the field asked for demand characteristics advanced as durable material like household-electric-appliances components or autoparts.

[0005]

Although this needs to fulfill the fire-resistant specification decided to be Japanese Industrial Standards (JIS) and UL (Under-writer Laboratory) specification when using it as household-electric-appliances components or autoparts, it is because the known constituent containing polylactic acid and polylactic acid hardly has fire retardancy, so it does not fulfill the above-mentioned specification.

On the other hand, the approach of adding aluminum-hydroxide powder or magnesium-hydroxide powder to a biodegradable plastic is indicated by the patent reference 3, and the resin with which fire retardancy was given is indicated.

[0007]

[Patent reference 1]

JP,7-207041,A

[Patent reference 2]

JP,7-308961,A

[Patent reference 3]

JP,8-252823,A

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, since hydrolysis will arise if hydroxides, such as aluminum-hydroxide powder and magnesium-hydroxide powder, are added when the biodegradable plastics used in the above-mentioned patent reference 3 are aliphatic series polyester, such as polylactic acid, a sharp molecular weight fall tends [especially] to take place during a melting compound and melting fabrication. To for this reason, the resin constituent and

Plastic solid which are acquired The fall of physical properties, such as reinforcement, will arise and it will stop being suitable for practical use.

[0009]

Then, this invention aims at offering the resin constituent containing the lactic-acid system resin which controlled the fall of molecular weight, and the Plastic solid acquired from this resin constituent while it gives fire retardancy.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

This invention solved the above-mentioned technical problem by using the flame-retardant-resin constituent which added the non halogen system nonionic flame retarder or the nitrogen flame retardant for the resin constituent which uses lactic-acid system resin as a principal component.

[0011]

Since a non halogen system nonionic flame retarder or a nitrogen flame retardant is used, fire retardancy can be demonstrated controlling the molecular weight fall of a resin constituent.

[0012]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained to a detail.

The flame-retardant-resin constituent concerning this invention adds a predetermined flame retarder to the resin constituent which uses lactic-acid system resin as a principal component.

[0013]

Pori (DL-lactic acid) Pori (L-lactic acid) whose structural unit is L-lactic acid, Pori (D-lactic acid) whose structural unit is D-lactic acid, and whose structural units of the above-mentioned lactic-acid system resin are L-lactic acid and D-lactic acid, and these mixtures -- the copolymer of the above-mentioned L-lactic acid and/or D-lactic acid, and alpha-hydroxycarboxylic acid or diol and dicarboxylic acid is said further. [0014]

At this time, as for DL configuration of the lactic acid in lactic-acid system resin, it is desirable that it is L body:D object =100:0-90:10 or L body:D object =0:100-10:90, and it is more desirable that it is L body:D object =100:0-94:6 or L body:D object =0:100-6:94. The thermal resistance of the Plastic solid which fabricates this resin constituent obtained if out of range, and is acquired is in the inclination which is not enough, and an application may be restricted. On the other hand, the stereo complex for obtaining the higher thermal resistance as autoparts or household-electric-appliances components especially can be made to form by considering as within the limits of the above.

[0015]

Although especially the content of the above-mentioned L-lactic acid in the above-mentioned copolymer and/or D-lactic acid is not limited, its 50 % of the weight or more is desirable. At less than 50 % of the weight, it is because the property of other copolymerization components appears in a front face from the property as polylactic acid.

[0016]

As a typical thing of above-mentioned Pori (L-lactic acid), Pori (D-lactic acid), or Pori (DL-lactic acid), : Lacty series by Shimadzu Corp., : lychee reed RIZU by Mitsui Chemicals, Inc., Cargill Dow:Nature Works series, etc. are raised.

[0017]

As other above-mentioned hydroxycarboxylic acid units used for the above-mentioned copolymer, it is a glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, 2-hydroxy n-butanoic acid, and 2-hydroxy. - Lactone, such as 2 organic-functions aliphatic series hydroxycarboxylic acid and caprolactones, such as 3 and 3-dimethyl butanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid, 2-methyl lactic acid, and a 2-hydroxy caproic acid, a butyrolactone, and a valerolactone, is mentioned. [0018]

As the above-mentioned aliphatic series diol used for the above-mentioned copolymer, ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is raised. Moreover, as the above-mentioned aliphatic series dicarboxylic acid used for the above-mentioned copolymer, a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, etc. are mentioned.

[0019]

As a polymerization method of the above-mentioned lactic-acid system resin, which well-known approaches, such as a condensation polymerization method and a ring-opening-polymerization method, are employable. for example, a condensation polymerization method -- if -- the lactic-acid system resin which

carried out direct dehydration condensation polymerization of the mixture of monomer raw materials, such as L-lactic acid and D-lactic acid, or a monomer raw material, and had the presentation of arbitration can be obtained.

[0020]

Moreover, by the ring-opening-polymerization method, a polylactic acid system polymer can be obtained using the catalyst chosen in the lactide which is the annular dimer of a lactic acid while using the modifier etc. if needed. There are L-lactide which is the dimer of L-lactic acid, D-lactide which is the dimer of D-lactic acid, and a DL-lactide which consists of L-lactic acid and a D-lactic acid further as lactide, and lactic-acid system resin with the presentation of arbitration and crystallinity can be obtained by mixing and carrying out the polymerization of these if needed.

[0021]

Furthermore, non-aliphatic series diol like non-aliphatic series dicarboxylic acid like a terephthalic acid and/or the ethyleneoxide addition product of bisphenol A as a little copolymerization component may be used if needed for raising thermal resistance etc.

A small amount of chain elongation agent, for example, a diisocyanate compound, an epoxy compound, an acid anhydride, etc. may be used for the purpose of molecular-weight increase further again.
[0022]

Moreover, when manufacturing a copolymer, it is most desirable to perform block copolymerization. It can consider as the polymer possessing transparency and shock resistance by making a polylactic acid segment into an ABA block copolymer typically, if polymers other than A and polylactic acid, for example, diol / dicarboxylic acid segment, are set to B. In this case, as for the glass transition temperature (Tg) of the segment of B, it is desirable on a shock-proof manifestation that it is 0 degree C or less.

[0023]

as the range where the weight average molecular weight of the above-mentioned lactic-acid system resin is desirable -- 50,000 to 400,000 -- it is 100,000 to 250,000 more preferably. When less than this range, practical use physical properties are hardly discovered, but in exceeding, it is in the inclination which is too high and is inferior to fabrication nature in it. [of melt viscosity] [0024]

The above-mentioned resin constituent is a constituent which uses the above-mentioned lactic-acid system resin as a principal component. As for this principal component, the content rate of the above-mentioned lactic-acid system resin in the above-mentioned resin constituent says 50 - 100% of the weight of a thing. When fewer than 50 % of the weight, it becomes impossible for the above-mentioned lactic-acid system resin to call it a principal component. On the other hand, since the above-mentioned resin constituent may consist of only above-mentioned lactic-acid system resin, the content rate of the above-mentioned lactic-acid system resin may be 100 % of the weight. [0025]

Although the above-mentioned resin constituent contains the above-mentioned lactic-acid system resin as above-mentioned, it may make resin other than lactic-acid system resin other than this lactic-acid system resin contain if needed. That is, the mixed resin with which lactic-acid system resin and resin other than lactic-acid system resin were mixed may be used as resin contained in the above-mentioned resin constituent.

[0026]

As resin other than such lactic-acid system resin, aliphatic series polyester or aromatic series aliphatic series polyester ("polyester, such as aliphatic series," is called hereafter.) other than the lactic-acid system resin whose glass transition temperature (it abbreviates to "Tg" hereafter.) is below predetermined temperature etc. is raised.

[0027]

Tg with desirable polyester, such as the above-mentioned aliphatic series, is 0 degree C or less, and more desirable Tg is less than [-20 degree C]. Shock resistance can be given to the fire-resistant Plastic solid which fabricates by the approach of mentioning the flame-retardant-resin constituent obtained and the flame-retardant-resin constituent obtained later, and is acquired by using polyester, such as aliphatic series which has such Tg. If Tg is higher than the above-mentioned temperature, the shock-proof amelioration effectiveness will tend to become inadequate. On the other hand, although there is especially no minimum of Tg, since polyester, such as aliphatic series lower than -50 degrees C, is hard to come to hand, it is enough above -45 degrees C.

[0028]

The loadings of polyester, such as the above-mentioned aliphatic series, have desirable 0 - 50 mass section to the above-mentioned lactic-acid system resin 100 mass section, and its 0 - 30 mass section is more desirable. Sufficient rigidity may not be acquired if [than 50 mass sections] more. On the other hand, since it is not necessary to necessarily use polyester, such as the above-mentioned aliphatic series, it may be 0 mass section.

[0029]

As aliphatic series polyester other than the lactic-acid system resin used as polyester, such as the above-mentioned aliphatic series, the aliphatic series polyester obtained by condensing aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid, the aliphatic series polyester which carried out ring opening polymerization of the annular lactone, synthetic system aliphatic series polyester, etc. are mentioned, for example.

[0030]

Out of ethylene glycol [which is aliphatic series diol], 1,4-butanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol, etc. the succinic acid which is aliphatic series dicarboxylic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, etc., one or more kinds of aliphatic series polyester obtained by condensing the above-mentioned aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid is chosen, carries out condensation polymerization, and is obtained, respectively. Furthermore, a desired polymer can be obtained by carrying out chain extension with an isocyanate compound etc. if needed. as this concrete example --: Bionolle series by Showa High Polymer Co., Ltd., and the product made from IREKEMIKARU --: Enpole, the you peck made from Mitsubishi Gasification, etc. are mentioned.

The aliphatic series polyester which carried out ring opening polymerization of the above-mentioned annular lactone carries out the polymerization of the one or more kinds, such as epsilon-caprolactone which is an annular monomer, delta-valerolactone, and a beta-methyl-delta-valerolactone, and is obtained. As this concrete example, : cel [by Daicel Chemical Industries, Ltd.] green series is mentioned. [0032]

The above-mentioned synthetic system aliphatic series polyester copolymerizes a cyclic anhydride, oxiranes, for example, a succinic anhydride and ethyleneoxide, propylene oxide, etc., and is obtained. [0033]

The aromatic series aliphatic series polyester which has the biodegradability which consists of an aromatic series dicarboxylic acid component, an aliphatic series dicarboxylic acid component, and an aliphatic series diol component, for example as aromatic series aliphatic series polyester other than the lactic-acid system resin used as polyester, such as the above-mentioned aliphatic series, is raised.

[0034]

As the above-mentioned aromatic series dicarboxylic acid component, isophthalic acid, terephthalic-acid, 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid etc. is mentioned, for example. Moreover, as an aliphatic series dicarboxylic acid component, a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, etc. are mentioned, for example. Furthermore, as aliphatic series diol, ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is mentioned, for example. In addition, two or more kinds can also be used for an aromatic series dicarboxylic acid component, an aliphatic series dicarboxylic acid component, or an aliphatic series diol component, respectively.

[0035]

In this invention, the aromatic series dicarboxylic acid component used most suitably is a terephthalic acid, an aliphatic series dicarboxylic acid component is an adipic acid, and an aliphatic series diol component is 1,4-butanediol.

[0036]

Although it is known that the aliphatic series polyester which consists of aliphatic series dicarboxylic acid and aliphatic series diol has biodegradability, in order to make biodegradability discover, in aromatic series aliphatic series polyester, it is required for an aliphatic series chain to exist in the intervals of a ring. Therefore, as for the aromatic series dicarboxylic acid component of the above-mentioned aromatic series aliphatic series polyester, it is desirable to make it less than [50 mol %].

[0037]

As a typical thing of the above-mentioned aromatic series aliphatic series polyester, the copolymer (BASF [A.G.] make: Ecoflex) of a polybutylene horse mackerel peat and terephthalate, the copolymer (the product made from EasmanChemicals: EastarBio) of a tetramethylen horse mackerel peat and terephthalate, etc. are raised.

[0038]

As a flame retarder added by the above-mentioned resin constituent, a non halogen system non-ion flame retarder and/or a nitrogen flame retardant are raised. Since these flame retarders do not cause the molecular weight fall of a resin constituent, they can demonstrate fire retardancy, controlling a molecular weight fall. [0039]

Generally, the flame retarder of ionicity is a flame retarder known comparatively widely. As this example, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, calcium aluminates silicate, boricacid zinc, stannic-acid zinc, and a polyphosphate are mentioned. If it adds to the resin constituent containing lactic-acid system resin, since the molecular weight fall of the resin constituent containing lactic-acid system resin, i.e., decomposition, will be caused in a mixed melting process or a melting forming cycle, these ionicity flame retarders will stop however, being suitable for practical use. Especially this is considered for this ionicity matter to work as a decomposition catalyst of an ester bond under existence of the water of a minute amount.

in addition, the semantics that the molecule is constituted with "ionicity" by the ionic bond completed by neutralization of an acid and a base here -- such -- **.

[0040]

However, also in this ionicity flame retarder, a nitrogen flame retardant is an exception and can be used as a flame retarder concerning this invention. Although the reason is unknown as for this, probably because [that the density of electric charge is low in spite of ionicity] reactivity is scarce, or probably because water content is low, while there are few degrees in which the molecular weight fall of the resin constituent containing lactic-acid system resin is caused and they control a molecular weight fall by a certain reason, it can demonstrate fire retardancy.

[0041]

As this nitrogen flame retardant, melamine compounds and GUANISHIN compounds, such as a melamine SHIANU rate, dimelamine phosphate, melamine borate, sulfamic acid GUANISHIN, guanidine phosphate, and a phosphoric-acid GUANIRU urea, are mentioned. Specifically, the Sanwa Chemical series "APINON", the series "Exolit" by Hoechst A.G., the Monsanto Co. "Melar" series, etc. are raised. [0042]

On the other hand, the nonionic matter has causing [little] a molecular weight fall generally. For this reason, a nonionic flame retarder can demonstrate fire retardancy, while there are few degrees in which a molecular weight fall is caused and they control a molecular weight fall. In addition, "nonionic" points out the semantics that the molecule is substantially constituted by covalent bond and metallic bond. [0043]

This nonionic flame retarder is distinguishable to a halogen nonionic flame retarder and a non halogen nonionic flame retarder. And as this non halogen nonionic flame retarder, a silicone system flame retarder, a metallic oxide, a phosphorus series flame retardant, etc. are illustrated.

[0044]

In addition, a "halogen system" is the semantics containing a halogen and a "non halogen system" means that a halogen is not contained here. Since the above-mentioned halogen series flame retardant may generate dioxin and a sour gas at the time of combustion, it cannot be said that it is environment-friendly.

[0045]

Although red phosphorus, vinyl phosphate oligomer, triphenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, polyphosphoric acid Amon, etc. are mentioned, antimony oxide is mentioned as one of the metallic oxides as the above-mentioned phosphorus series flame retardant and it can use by this invention, there is indication of an environmental problem like a halogen system, and it is not recommended positively. However, fire-resistant effectiveness is high and is suitably used from the viewpoint.

In this invention, the non halogen nonionic flame retarders which can be used most suitably are a silicone system flame retarder and a metallic oxide. Moreover, the flame retarder listed until now may be used together.

[0047]

As the above-mentioned silicone system flame retarder, the silicone oil which has RSiO, silicone rubber, silicone resin, and these derivatives that improved compatibility and reactivity can be mentioned to intramolecular. Specifically, the Resin Modifier series of DOW CORNING, the SFR series of GE, etc. are raised.

These flame retarders generate the barrier layer of heat transfer, such as SiO2 and SiC, at the time of

combustion, and demonstrate fire-resistant effectiveness. [0048]

As the above-mentioned metallic oxide, ferrous oxide, a ferrocene, the tin oxide, a zinc oxide, oxidization copper, molybdenum oxide, the bisumuth oxide, oxidization silicon, nickel oxide, a zirconium dioxide, etc. are mentioned. Specifically, the "fire" series (zirconium dioxide core) of Rare Element, the series made from Sharwin-Williams "KEMGARD" (zinc oxide), etc. are raised for a start.

[0049]

As for the oxygen index of the flame-retardant-resin constituent concerning this invention, 21.5 or more are good. It is because fire retardancy cannot fully be demonstrated if an oxygen index is smaller than 21.5. Although there is especially no upper limit of an oxygen index, since there is almost nothing, with 40 [or less], the bottom of general conditions is on the other hand, enough for exceeding 40. In addition, this "oxygen index" means the oxygen density when beginning to burn, when fire is held up to an object. [0050]

This oxygen index can be adjusted with the above-mentioned predetermined class and above-mentioned predetermined addition of a flame retarder. Although the addition of the above-mentioned predetermined flame retarder changes with classes of this flame retarder, its 10 - 60 mass % is desirable, its 15 - 50 mass % is more desirable, and its 20 - 40 mass % is still more desirable. When there is an inclination for fire-resistant effectiveness not to be demonstrated if less than this range and it exceeds conversely, it is in the inclination for the reinforcement and toughness of the flowability at the time of processing and a Plastic solid to be spoiled.

[0051]

Extent of control of a fall of the molecular weight of the flame-retardant-resin constituent concerning this invention can be measured with the molecular weight retention of the resin constituent in a flame-retardant-resin constituent. This molecular weight retention is computable by measuring Mw after carrying out melting shaping of weight average molecular weight (Mw) and the above-mentioned resin constituent before carrying out melting shaping of the above-mentioned resin constituent, and calculating by the following formula. 70 - 100% of this molecular weight retention is desirable, and is more desirable. [90 - 100% or less of] If it is less than 70%, since the fall of physical properties, such as reinforcement, will begin to arise, it is not desirable. In addition, since it is a mode with 100 most desirable% of molecular weight retention, you may be 100% of molecular weight retention.

Molecular weight retention (%) = (Mw after melting shaping)/(Mw before melting shaping) x = 10052

In addition, measurement of Mw can be measured using gel permeation chromatography (GPC) at a part for solvent:chloroform, solution concentration:0.2 wt/vol%, and solution injection rate:200microl, and solvent rate-of-flow:1.0ml/, and solvent temperature:40 degree C. Moreover, the weight average molecular weight of a resin constituent is computable by polystyrene conversion.

[0053]

The flame-retardant-resin constituent concerning this invention can add an inorganic filler, a hydrolysis inhibitor, a plasticizer, etc. in addition to an above-mentioned resin constituent and an above-mentioned predetermined flame retarder.

[0054]

The above-mentioned inorganic fillers are drugs added for the purpose of the improvement in rigidity, abrasion resistance, thermal resistance (there being the nucleating additive effectiveness), endurance, etc. As an example of this inorganic filler, a silica, talc, a kaolin, clay, an alumina, a non-bloating tendency mica, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a magnesium carbonate, diatomaceous earth, asbestos, a glass fiber, a metal powder, etc. are illustrated.

[0055]

The addition of these inorganic fillers has 0 - 50 good % of the weight to the above-mentioned resin constituent 100 weight section, and its 0 - 30 % of the weight is desirable. If it exceeds the range which requires an addition, it is in the inclination for impact strength, fabrication nature, hydrolysis-proof nature, etc. to fall, and is not desirable. On the other hand, when not asking especially for the improvement in rigidity, abrasion resistance, thermal resistance (there being the nucleating additive effectiveness), endurance, etc., 0 % of the weight is sufficient.

[0056]

Moreover, a sheet silicate is also utilizable as the above-mentioned inorganic filler. This sheet silicate forms the resin constituent and nano composite which use lactic-acid system resin as a principal component, and

raises the thermal resistance and rigidity of a fire-resistant Plastic solid which are acquired by leaps and bounds. Moreover, gas barrier property is also raised because a monotonous particle aligns. However, since a melting moldability is remarkably reduced by the rise of viscosity or decomposition by the salt is caused when nano distribution is carried out into resin, a sheet silicate is 5 or less % of the weight preferably 10 or less % of the weight as an addition.

[0057]

The above-mentioned sheet silicate has the structure of the 2:1 molds of 8 face-piece sheet containing the element chosen from aluminum, magnesium, a lithium, etc. which a silicic acid tetrahedron sheet laps up and down, and form the plate crystal layer of one sheet, and has the cation of convertibility between the layers of the plate crystal layer. The magnitude of the plate crystal of one sheet is usually 6-15A in width of face of 0.05-0.5 micrometers, and thickness. Moreover, the thing of 0.2 - 3 meq/g is mentioned and the cation exchange capacity of the convertibility cation is the thing of 0.8 - 1.5

, i

meq/g preferably.
[0058]

As an example of the above-mentioned sheet silicate, bloating tendency micas, such as various clay minerals, such as smectite system clay minerals, such as a montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, and a sauconite, a vermiculite, halloysite, a money dynamite, Kenya Ito, zirconium phosphate, and phosphoric acid titanium, Li mold fluorine TENIO light, Na mold fluorine TENIO light, a Na mold 4 silicon fluorine mica, and a Li mold 4 silicon fluorine mica, etc. are mentioned, and even if it is a natural thing, it may be compounded. Bloating tendency synthetic mica, such as smectite system clay minerals, such as a montmorillonite and hectorite, and a Na mold 4 silicon fluorine mica, Li mold fluorine TENIO light, is desirable also in these.

[0059]

As for the above-mentioned sheet silicate, it is desirable that the convertibility cation which exists between layers is the sheet silicate exchanged by organic onium ion. In a non-exchanged thing, induction of the hydrolysis of lactic-acid system resin may be carried out. As organic onium ion, ammonium ion, phosphonium ion, the sulfonium ion, etc. are mentioned. In these, ammonium ion and phosphonium ion are desirable, and especially ammonium ion is fond and is used.

[0060]

As the above-mentioned ammonium ion, any of the 1st class ammonium, the 2nd class ammonium, the 3rd class ammonium, and the 4th class ammonium are sufficient. As the above-mentioned 1st class ammonium ion, DESHIRU ammonium, dodecyl ammonium, octadecyl ammonium, oleyl ammonium, benzyl ammonium, etc. are mentioned.

[0061]

As the above-mentioned 2nd class ammonium ion, methyl dodecyl ammonium, methyl octadecyl ammonium, etc. are mentioned. Dimethyl dodecyl ammonium, dimethyloctadecyl ammonium, etc. are mentioned as the above-mentioned 3rd class ammonium ion.

[0062]

As the above-mentioned 4th class ammonium ion, benzyl trimethylammonium, Benzyl triethyl ammonium, benzyl tributyl ammonium, Benzyl trialkyl ammonium ion, such as benzyl dimethyl dodecyl ammonium and benzyl dimethyloctadecyl ammonium, Trioctyl methylammonium, trimethyl octyl ammonium, Alkyl trimethyl ammonium ion, such as trimethyl dodecyl ammonium and trimethyl octadecyl ammonium, Dimethyl dialkyl ammonium ion, such as dimethyl dioctyl ammonium, dimethyl didodecyl ammonium, and dimethyl dioctadecyl ammonium, etc. is mentioned.

[0063]

Moreover, the ammonium ion guided besides these from an aniline, p-phenylene diamine, alphanaphthylamine, p-amino dimethylaniline, a benzidine, a pyridine, a piperidine, 6-aminocaproic acid, 11-amino undecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid, etc. is mentioned. Also in such ammonium ion, trioctyl methylammonium, trimethyl octadecyl ammonium, benzyl dimethyl dodecyl ammonium, benzyl dimethyloctadecyl ammonium, octadecyl ammonium, the ammonium guided from 12-amino dodecanoic acid are fond, and is used.

[0064]

The above-mentioned hydrolysis inhibitor is added in order to give the endurance of a Plastic solid. When the fire-resistant Plastic solid fabricated by the approach of mentioning the above-mentioned flame-retardant-resin constituent or this flame-retardant-resin constituent later is specifically used for the above-mentioned hydrolysis inhibitor, For example, when it becomes the bottom of the condition to which

molecular weight tends to fall in response to hydrolysis of condition Shimo of heat and high humidity etc., even if it controls this hydrolysis or hydrolysis arises, they will be the drugs added in order to produce the chain lenthening reaction and for molecular weight to make it hold as a result.

[0065]

As a class of this hydrolysis inhibitor, a hydrophobic wax, a hydrophobic plasticizer, olefin system resin, a carbodiimide compound, etc. are mentioned.

[0066]

The following are raised as the above-mentioned hydrophobic wax.

- 1) Hydrocarbon system waxes, such as a liquid paraffin, native paraffin, synthetic paraffin, a micro crystallin wax, polyethylene wax, and a fluorocarbon wax.
- 2) Fatty-acid system waxes, such as a higher fatty acid and hydroxy fatty acid.
- 3) Aliphatic series amide system waxes, such as an aliphatic series amide and an alkylene screw fatty-acid amide.
- 4) Ester system waxes, such as fatty-acid lower alcohol ester, fatty-acid polyhydric-alcohol ester wax, and fatty-acid polyglycol ester.
- 5) Alcoholic system waxes, such as fatty alcohol, polyhydric alcohol, and poly glycerol.
- 6) Metallic soap.
- 7) Such mixed stock.

[0067]

Also in the above, a liquid paraffin and a micro crystallin wax as a 1 hydrocarbon system wax as a 2 fatty-acid system wax Stearin acid and a lauric acid as a 3 aliphatic-series amide system wax Octadecanamide, a palmitic-acid amide, oleic amide, an erucic-acid amide, a methylenebis SUTEARIRO amide, and an ethylene screw SUTEARIRO amide as a 4 ester system wax Butyl stearate, hardening castor oil, and ethylene glycol monostearate as a 5 alcoholic system wax Cetyl alcohol and stearyl alcohol are used as 6 metallic soap suitably [stearin acid aluminum and calcium stearate] in respect of effectiveness and cost. [0068]

As the above-mentioned hydrophobic plasticizer, at least one kind is chosen from the compound shown in following the (1) - (10).

(1) H5C3(OH)3-n(OOCCH3) n (0< n<=3)

This is Monod of a glycerol, G, or triacetate, and although such mixture is sufficient, the direction of n near 3 is desirable.

[0069]

(2) A glycerol alkylate (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 2-20 and a hydroxyl group), or a diglycerol alkylate.

For example, glycerol tripropionate, a glycerol TORIBUCHI rate, diglycerol tetra-acetate, etc. are raised. [0070]

(3) Ethylene glycol alkylate (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a hydroxyl group).

For example, ethylene glycol diacetate etc. is raised.

[0071]

(4) An ethylene repeat unit is five or less polyethylene-glycol alkylate (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a hydroxyl group).

For example, diethylene-glycol mono-acetate, diethylene-glycol diacetate, etc. are raised. [0072]

(5) Aliphatic series monocarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group is carbon numbers 1-20). For example, butyl stearate etc. is raised.

[0073]

(6) Aliphatic series dicarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a carboxyl group).

For example, a di(2-ethylhexyl) horse mackerel peat, di(2-ethylhexyl) azelate, etc. are raised. [0074]

(7) Aromatic series dicarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a carboxyl group).

For example, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, etc. are raised.

[0075]

(8) Aliphatic series tricarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-

20 and a carboxyl group).

For example, citric-acid trimethyl ester etc. is raised.

[0076]

(9) With a weight average molecular weight of 20,000 or less low-molecular-weight aliphatic series polyester.

For example, a succinic acid, ethylene glycol / propylene glycol condensation product (sold by the trade name of the poly sizer from Dainippon Ink, Inc.), etc. are raised.
[0077]

(10) Natural oil fat and those derivatives.

For example, soybean oil, epoxidized soybean oil, castor oil, tung oil, rapeseed oil, etc. are raised. [0078]

As the above-mentioned olefin system resin, those derivatives and copolymers can be widely used centering on polyethylene and polypropylene. For example, LDPE (low density polyethylene), LLPPE (straight chain-like low density polyethylene), VLDPE (super-low density polyethylene), EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer), EVOH (ethylene-vinylalcohol copolymer), metallocene system resin, PP (polypropylene), IO (ionomer) and EAA (ethylene acrylic-acid copolymer), EMMA (ethylene methyl methacrylate copolymer), EMA (ethylene methyl acrylate copolymer) and EEA (ethylene ethyl acrylate copolymer), adhesive polyolefin resin, etc. are raised. When dispersibility with lactic-acid system resin is taken into consideration, resin with a small amount of polar functional groups, such as EVA and IO, is more desirable than a homopolymer.

[0079]

As the above-mentioned carbodiimide compound, the compound which has at least one carbodiimide radical is raised to intramolecular. Aliphatic series, an alicycle group, or the aromatic series of these carbodiimide compounds is good.

[0800]

As an example of the above-mentioned carbodiimide compound, a bis(pro pull phenyl) carbodiimide, Pori (4 and 4'-diphenylmethane carbodiimide), Pori (p-phenylene carbodiimide), Pori (m-phenylene carbodiimide), Pori (tolyl carbodiimide), Pori (diisopropyl phenylene carbodiimide), Pori (methyldiisopropyl phenylene carbodiimide), Pori (triisopropyl phenylene carbodiimide), etc. are raised. Specifically,: Carbodilite series by NISSHINBO INDUSTRIES, INC. and: SUTABAKUZORU series made from line KEMI are mentioned. this carbodiimide compound is independent -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0081]

The addition of these hydrolysis inhibitors has 0 - 10 good % of the weight to the above-mentioned resin constituent 100 weight section, and its 0 - 5 % of the weight is desirable. If it exceeds the range which requires an addition, the fault of the workability and the physical properties of a Plastic solid falling will arise. A shock-proof fall and a poor appearance are caused, on the other hand, the inclination which causes the fabrication nature fall accompanying the fall of viscosity, the fall of mechanical strength, the bleeding on the front face of a Plastic solid, and stickiness has superfluous addition of a hydrophobic wax, a hydrophobic plasticizer, and a carbodiimide compound, and it is not desirable. [of especially superfluous addition of olefin system resin] On the other hand, when not asking especially for improvement in endurance, 0 % of the weight is sufficient.

[0082]

In addition to the technique of copolymerization of an elasticity component, the above-mentioned plasticizer is added to acquire an elasticity Plastic solid and an elastic Plastic solid. As this plasticizer, although not limited, if it is out of instantiation of the above-mentioned hydrophobic plasticizer, it can be used suitably. [0083]

The addition of the above-mentioned plasticizer has 0 - 50 good % of the weight to the above-mentioned resin constituent 100 weight section, and its 0 - 30 % of the weight is desirable. If it exceeds the range which requires an addition, it is in the inclination for a plasticizer to carry out bleeding with time, or for machine physical properties to fall remarkably, and is not desirable. On the other hand, when there is no purpose which acquires an elasticity Plastic solid and an elastic Plastic solid, 0 % of the weight is sufficient. [0084]

When it is necessary to give antistatic nature to the flame-retardant-resin constituent concerning this invention, it is desirable to add an electrification grant agent. this -- an antistatic agent -- ***** -- melting - shaping -- inside -- hydrolysis -- prevention -- a viewpoint -- from -- the following -- (-- one --) - (-- three -

- -) -- a compound -- from -- choosing -- having -- things -- being desirable. [0085]
- (1) Polyhydric alcohol and/or its fatty acid ester, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, a pen TAERU slit, and sorbitol
- (2) A polyethylene glycol and/or its fatty acid ester
- (3) Higher alcohol, polyhydric alcohol, the polyethylene-glycol addition product of alkylphenol, or a polypropylene-glycol addition product [0086]

The addition of the above-mentioned antistatic agent has 0.1 - 10 desirable % of the weight to the above-mentioned resin constituent 100 weight section, and its 0.3 - 4.0 % of the weight is more desirable. If it exceeds the range which requires an addition, it is in the inclination it becomes impossible to give sufficient antistatic nature, and is not desirable. On the other hand, when there is no purpose which gives antistatic nature, 0 % of the weight is sufficient.

[0087] In the f

In the flame-retardant-resin constituent concerning this invention, additives, such as a thermostabilizer, an anti-oxidant, UV absorbent, light stabilizer, a pigment, a coloring agent, lubricant, and a nucleating additive, can be further prescribed in the range which does not spoil this effect of the invention if needed.

[0088]

Next, the fabricating method for manufacturing the fire-resistant Plastic solid using the above-mentioned flame-retardant-resin constituent is explained. A known approach and equipment can be used for the fabricating method and shaping equipment in this invention. That is, it doubles with the configuration of the target Plastic solid, and injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, the SMC method, etc. can be chosen suitably, and can be used. Moreover, when using the above-mentioned Plastic solid as a fiber structure object, it is processed according to various gestalten, such as textiles, knitting, a nonwoven fabric, and FRP, SMC.

[0089]

When performing melting shaping of the above-mentioned injection molding, extrusion molding, blow molding, etc., the dryblend of each component of a constituent may be carried out, and a making machine may be presented directly, and compound-ization may be performed in advance using a biaxial extruder etc., and a constituent may be pelletized. It becomes that it is more advantageous from the functional manifestation of each component, and a viewpoint of total workability to perform a compound in advance. [0090]

As for the fire-resistant Plastic solid acquired by the above-mentioned melting shaping, what was controlled by 50 - 100% of range in relative degree of crystallinity is desirable. The above-mentioned relative degree of crystallinity can adjust a resin presentation, resin temperature, a die temperature, cooling conditions, etc. (especially die temperature), or can perform reheating heat treatment, and can be adjusted. [0091]

If relative degree of crystallinity is less than the above-mentioned range, the thermal resistance of a fire-resistant Plastic solid and wet heat endurance which are acquired will be hard to be acquired. It is especially easy to deform the above-mentioned fire-resistant Plastic solid in the ambient atmosphere exceeding 60 degrees C from a heat-resistant field. In this case, when using the above-mentioned fire-resistant Plastic solid as autoparts or household-electric-appliances components, that use will be restricted and an application will be limited. On the other hand, by promoting crystallization, even if put to a 60-130-degree C ambient atmosphere, it will not deform. For this reason, relative degree of crystallinity may be 100%.

By DL ratio of the above-mentioned lactic-acid system resin contained in the above-mentioned fire-resistant Plastic solid, the class of constituent, addition of a nucleating additive, etc., although the above-mentioned relative degree of crystallinity changes, it increases, so that a cooling rate is generally slow. Moreover, it is in the inclination whose fire retardancy which is the main object of this invention also improves, so that relative degree of crystallinity is high.

[0093]

In addition, the above-mentioned relative degree of crystallinity means the relative degree of crystallinity of the lactic-acid system resin contained in a fire-resistant Plastic solid, and means the rate of the weight of the lactic-acid system resin crystallized in this lactic-acid system resin to the AUW of the lactic-acid system resin contained in a fire-resistant Plastic solid.

[0094]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

Besides, diagnosis pair degree of crystallinity performs temperature up measurement based on JIS-K7121, covering a fire-resistant Plastic solid over a differential thermal analyzer (PerkinElmer make: DSC-7), and it can compute them by the ability to introduce into the following formula the amount of heat of fusions (deltaHm) and the amount of heat of crystallization (deltaHc) of lactic-acid system resin in the fire-resistant Plastic solid acquired by this measurement.

Relative degree-of-crystallinity (% of the weight) =(**Hm-**Hc)/**Hmx100 [0095]

When the fabricating method is performed using metal mold, in order to balance relative crystallinity and a moldability, it is desirable that 60-130 degrees C of die temperatures are 80-120 degrees C preferably. [0096]

A crystallization rate is slow, below with this temperature, obtaining desired relative degree of crystallinity takes time amount too much, on the other hand, above this temperature, although a crystallization rate is quick, adhesion tends to take place to the metal mold of a Plastic solid, a molding cycle may not go up, a Plastic solid may deform at the time of the ejection from metal mold, or a crystallization rate may fall conversely at an elevated temperature further. The contact time to metal mold is preferably adjusted in the range for 10 - 100 seconds for 1 to 1000 seconds.

[0097]

Moreover, depending on the application of the fire-resistant Plastic solid acquired, it may come to be compounded with a natural fiber. As this natural fiber, hemp, a jute, a kenaf, a bagasse, a jute, corn fiber, bamboo fiber, wool, etc. are raised, and the rayon of the natural product origin, a viscose, acetate, etc. are included in a wide sense.

[0098]

By compounding a natural fiber with the above-mentioned flame-retardant-resin constituent, and acquiring a fire-resistant Plastic solid, the rigidity of the fire-resistant Plastic solid acquired and shock resistance improve. Moreover, by the automobile or household electrical products industry, it is in the inclination for a glass fiber to be evaded, from a viewpoint of specific gravity or recycle nature in recent years. For this reason, since use of a natural fiber does not have such un-arranging, it is more desirable. Furthermore, since the lactic-acid system resin in the flame-retardant-resin constituent which constitutes the above-mentioned fire-resistant Plastic solid is manufactured considering starch as a raw material, it serves as the all vegetable origin and can attain coalescence-ization of a concept.

[0099]

Although the mixed rate of the above-mentioned flame-retardant-resin constituent and a natural fiber is based also on an application, flame-retardant-resin constituent:natural fiber =99:1-60:40 (% of the weight) is desirable. It is in the inclination for neither rigidity nor the shock-proof amelioration effectiveness to fully be acquired if less than this range, and on the other hand, when it exceeds, it is in the inclination for fabrication nature and machine physical properties to fall.

[0100]

As an approach compound with the above-mentioned flame-retardant-resin constituent and a natural fiber, press forming of the interweaving nonwoven fabric which consists of a method of sinking in the above-mentioned flame-retardant-resin constituent to the textile fabrics and the nonwoven fabric which consists of a natural fiber, and an account flame-retardant-resin constituent and a natural fiber according to press forming in addition to the approach of obtaining the continuous glass fiber strengthening pellet (LFP) to the above-mentioned flame-retardant-resin constituent of the natural fiber which is a staple fiber scouring and according to fiber drawing shaping etc. is mentioned.

When performing foaming as a fabricating method, as this foaming method, what kind of well-known approach can be adopted. namely, -- as the gestalt of shaping -- mold foaming and extrusion foaming -- any are sufficient. Moreover, as a means of foaming, chemistry foaming, gas foaming, extension void foaming, etc. are mentioned.

[0102]

As a chemistry foaming agent, an AZOJI carvone amide (ADCA), a sodium hydrogencarbonate, etc. are suitable, and a carbon dioxide tends to obtain a uniform cel from the relation of the melting point of the above-mentioned flame-retardant-resin constituent as gas of gas foaming.

[0103]

In the above-mentioned extrusion foaming, in order to obtain the suitable high melting tension for foaming Dicumyl peroxide, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane, T-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, 2,2-Di-

t-butyl-peroxy-butane, T-butylperoxyisopropylcarbonate, tert-butyl peroxide 2-ethylhexyl carbonate, t-amyl peroxy benzoate, t-butyl peroxyacetate, 4 and 4-G tert-butyl peroxide valeric-acid-n-butyl ester, t-butyl peroxybenzoate, 2, the 5-dimethyl 2, 5-G (tert-butyl peroxide) hexane, 1, 3-screw-(t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, t-butyl cumyl peroxide, It is good to do 0.05-2.0 weight weight % addition of the organic peroxide of di-t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl 2, and 5-G (tert-butyl peroxide) hexyne-3 grade. [0104]

As for the fire-resistant Plastic solid concerning this invention, what has high wet heat endurance is desirable. When this wet heat endurance leaves the above-mentioned fire-resistant Plastic solid under the conditions of high humidity and elevated-temperature-izing, it can be judged by change of the molecular weight of the above-mentioned resin constituent which constitutes the above-mentioned fire-resistant Plastic solid. That is, if wet heat endurance is low, in order for the above-mentioned resin constituent to produce hydrolysis under the conditions of high humidity and elevated-temperature-izing and to cause the fall of molecular weight, physical properties etc. are made to produce a bad influence. On the other hand, if wet heat endurance is high, since hydrolysis will be controlled for the above-mentioned resin constituent and the fall of molecular weight will be controlled also under the conditions of high humidity and elevated-temperature-izing, physical properties etc. are not affected.

[0105]

Measurement of the above-mentioned wet heat endurance is performed by measuring 85 degrees C of weight average molecular weight of the resin constituent in a flame-retardant-resin constituent before and after putting under Rh and wet heat endurance conditions of 100 hours 80%. That is, this molecular weight retention is computable by measuring the weight average molecular weight (Mw) of the above-mentioned resin constituent before putting on the bottom of the above-mentioned wet heat endurance condition, and Mw of the above-mentioned resin constituent after putting under the above-mentioned wet heat endurance conditions, and calculating by the following formula. 50 - 100% of this wet heat endurance is desirable, and is more desirable. [90 - 100% or less of] If it is less than 50%, since the fall of physical properties, such as reinforcement, will begin to arise, it is not desirable. In addition, since it is a mode with 100 most desirable% of wet heat endurance, you may be 100% of molecular weight retention.

Wet heat endurance (%) = (Mw of resin constituent before putting on the bottom of wet heat endurance condition)/(Mw of resin constituent after putting gently on the bottom of wet heat endurance condition) x100

[0106]

In addition, measurement of Mw can be measured using gel permeation chromatography (GPC) at a part for solvent:chloroform, solution concentration:0.2 wt/vol%, and solution injection rate:200microl, and solvent rate-of-flow:1.0ml/, and solvent temperature:40 degree C. Moreover, the weight average molecular weight of a resin constituent is computable by polystyrene conversion.

[0107]

The fire-resistant Plastic solid concerning this invention can be used for the various applications for which plastics is used now [, such as autoparts and household-electric-appliances components,]. [0108]

The fire-resistant Plastic solid concerning this invention can be used as the rigid object of autoparts or household-electric-appliances components, an elastic body, a fiber structure object, or foam by the device on the polymer structure of the flame-retardant-resin constituent especially applied to this invention, a combination presentation, and fabrication.

[0109]

As a rigid object of the above-mentioned autoparts, a front bumper, FESHA, A fender, a side garnish, a pillar garnish, a rear spoiler, A bonnet, a radiator grille, a door handle, a head lamp lens, An instrument panel, a trim, an air-cleaner case, an air intake duct, a surge tank, A fuel tank, an intake manifold, distributor components, Fuel-injection components, an electrical connector, an engine rocker box cover, engine ornament covering, a timing belt cover, a belt-tensioner pulley, a chain guide, a cam sprocket, a generator bobbin, etc. are mentioned.

[0110]

Moreover, as the above-mentioned elastic body, an engine rubber vibration insulator, various tubes, various packing, a tire, a timing belt, etc. are mentioned, as a fiber structure object, a sheet, a pyro, a mat, an inner plate, a door panel, a door board, head-lining material, an air bag, a seat belt, interior material, etc. are mentioned, and a seat cushion, a heat insulation sheet, interior material, etc. are mentioned as foam.

[0111]

Furthermore, as a rigid object of household electric appliances, a case, a cabinet, a roller, a fan, a bearing, a printed circuit board, a connector, a bulb, a case, a shielding plate, a carbon button, a switch handle, etc. are mentioned, a rubber vibration insulator, a tube, packing, a door sash, a timing belt, etc. are mentioned as an elastic body, and a filter, covering, etc. are mentioned as a fiber structure object. A heat insulator, a space filler, etc. are mentioned as the above-mentioned foam further again.

[0112]

[Example]

Although an example is shown below, this invention does not receive a limit at all by these. In addition, on conditions as shown below, the measured value shown in an example measured and was computed.

[0113]

(1) Measurement of an oxygen index

The test piece with a width-of-face [of 10mm] x die-length [of 100mm] x thickness of 4mm was produced using the small injection molding machine (Toshiba Machine [Co., Ltd.] make: making machine IS50E (the diameter of a screw: 25mm)) of 50t of clamping pressure from the predetermined resin raw material used in an example and the example of a comparison with the laying temperature of 200 degrees C. The mold temperature was set as 40 degrees C. Using the obtained test piece, JIS-K7217 was followed and the oxygen index was measured.

[0114]

(2) Measurement of weight average molecular weight

Using the Plastic solid acquired in an example and the example of a comparison, the gel permeation chromatography (HLC-8120GPC) by TOSOH CORP. was equipped with the chromatographic column (GPC-800CP of Shim-Pack series) by Shimadzu Corp., it measured wt/vol% of the weight at a part for solvent chloroform and solution concentration 0.2 solution injection rate 200microl and 1.0ml [of the solvent rates of flow]/, and the solvent temperature of 40 degrees C, and weight average molecular weight was computed by polystyrene conversion. The weight average molecular weight of the used standard polystyrene is 2 million, 670000, 110000, 35000, 10000, 4000, and 600.

(3) Measurement and evaluation of the molecular weight retention of lactic-acid system resin The weight average molecular weight before and behind injection molding in "(1) Measurement of an oxygen index" was measured by the approach of "(2) Measurement of weight average molecular weight", and it computed by the following formulas. And superiority or inferiority were judged by the following criteria.

Molecular weight retention (%) = $(Mw \text{ after melting shaping})/(Mw \text{ before melting shaping}) \times 100$ [0116]

Evaluation:

O: it is few in whether decomposition breaks out into ****** (molecular-weight retention: 90 - 100%). **: Although it decomposes to some extent during melting shaping, it is suitable for practical use (molecular-weight retention: 70 - 89%).

x: Remarkable decomposition takes place during melting shaping (molecular-weight retention: 0 - 69%). [0117]

(4) Measurement of relative degree of crystallinity

It was begun to shave the injection test piece obtained in "(1) Measurement of an oxygen index" about 10mg in the shape of [of 5mmphi] a scale, temperature up measurement was performed based on JIS-K7121 using the differential thermal analyzer (PerkinElmer make: DSC-7), and it computed by the following formula.

Relative degree-of-crystallinity (% of the weight) = (**Hm-**Hc)/**Hmx100

It is here and is the amount of heat of fusions of a **Hm:lactic-acid system resinous principle.

**Hc: The amount of heat of crystallization of a lactic-acid system resinous principle [0118]

(5) Shock-proof (Izod impact test) measurement

The injection test piece obtained in "(1) Measurement of an oxygen index" was cut down in width-of-face [of 10mm] x die-length [of 80mm] x thickness of 4mm, and the Izod impact test was performed by the notch and edge WAIZU (notch type A) using the Yasuda energy machine factory:omnipotent impact tester (part number 258) based on JIS K 7110. A unit is KJ/m2.

[0119]

(6) Heat-resistant evaluation

The injection test piece obtained in "(1) Measurement of an oxygen index" was put into 110-degree C hot blast oven for 30 minutes. what it judged visually and deformation was not accepted in -- O -- although deformation was accepted slightly, the thing of practical use within the limits was made into **, and what deformed clearly was made into x.

[0120]

(7) Wet heat endurance (molecular weight retention after Plastic solid shaping)

Tabai Espec: which adjusted the injection test piece obtained in "(1) measurement of an oxygen index" to 85 degree-Cx80% of the weight -- constant temperature -- it put into constant humidity machine LH-112 for 100 hours (it considers as "wet heat endurance conditions" hereafter.).

The molecular weight retention (% of the weight) of the lactic-acid system resin before and behind a trial was computed from the following formula, and the following judgments were performed.

Wet heat endurance (%) = (Mw of resin constituent before putting on the bottom of wet heat endurance condition)/<math>(Mw of resin constituent after putting gently on the bottom of wet heat endurance condition) x 100

O = molecular weight retention: 90 - 100 % of the weight ** = molecular-weight retention: 50 - 74 % of the weight x = molecular weight retention: 0 - 49 % of the weight [0121]

(8) Inflammable (UL94) evaluation

About the predetermined resin raw material used in an example and the example of a comparison, it is the Toshiba Machine Co., Ltd. production form machine. It fabricated to the plate of L100 mmxW10 mmxt2mm using IS50E (25mm of diameters of a screw). Using this plate, it measured according to the insurance criterion UL94 of Underwriters Laboratories, and evaluation inflammable on the following criteria was performed.

O: it self-**(ed) within 10 seconds. (Practical use is possible)

x: Less than, it did not ** self-less than [10 second], but was burned down. (A problem is produced practically.)

[0122]

(Example 1)

L body: -- Cargill Dow lactic-acid system resin: which is D object =99:1 -- NatureWorks4031D (weight average molecular weight 200,000 --) hereafter, "PLA1" is called. Made in [which is a nitrogen flame retardant] Sanwa Chemical "APINON MPP-A" ("a flame retarder 1" is called a polyphosphoric acid melamine and the following.) While carrying out dryblend 30%, performing injection molding to the above "(1) Measurement of an oxygen index" according to the approach of a publication and obtaining a injection test piece (for the trial of those other than UL94) According to the approach given in "(8) inflammable (UL94) evaluation", injection molding was performed and the injection test piece (for the trial of UL94) was obtained. Relative degree of crystallinity, an oxygen index, molecular weight retention, and the evaluation result of UL94 are shown in Table 1.

[0123]

(Example 2)

The injection test piece obtained in the example 1 was heat-treated in heat treatment oven for 80 degree-Cx 2 hours. Relative degree of crystallinity, an oxygen index, molecular weight retention, and the evaluation result of UL94 are shown in Table 1.

[0124]

(Example 1 of a comparison)

According to the example 1, the injection test piece was manufactured except having used the PLA1 above-mentioned simple substance. Relative degree of crystallinity, an oxygen index, molecular weight retention, and the evaluation result of UL94 are shown in Table 1.

[0125]

(Example 2 of a comparison)

The magnesium hydroxide which is a non halogen ionicity flame retarder at the above PLA 1: According to the example 1, the injection test piece was manufactured except having used what carried out the dryblend of the product made from consonance chemistry "a magnesium hydroxide" (a "comparison flame retarder" is called hereafter.) 30%. Relative degree of crystallinity, an oxygen index, molecular weight retention, and the evaluation result of UL94 are shown in Table 1.

[0126]

[Table 1]

			実加	包例	比較例	
			1	2	1	2
	PLA1	(質量部)	100	100	100	100
配合	難燃剤1	(質量部)	30	30		
	比較難燃剤					30
熱処	理の有無		なし	あり	なし	なし
相対	結晶化度	(%)	0	100	0	0
酸	素指数		21.6	22.5	17.1	19.5
分子量保持率		(%)	92	92	99	45
カ す.	温.不付午	評価	0	0	0	×
L	JL94	0	0	×	×	

[0127]

(Examples 3-5, example 3 of a comparison)

the aliphatic series polyester resin (a polybutylene succinate horse mackerel peat --) by Showa High Polymer Co., Ltd. the above PLA 1 and whose glass transition temperature Tg are -45 degrees C trade name "Bionolle" is called Bionolle 3003 and the following. The zirconium dioxide which it mixes at 7/3 of a rate, and is a metallic oxide in a weight ratio "Fire DT" ("a flame retarder 2" is called 3 oxidization 2 antimony, the mixture of a zirconium dioxide, and the following.) The dryblend only of the amount shown in Table 2 was added and carried out, the compound was carried out at 200 degrees C using the : [by Mitsubishi Heavy Industries, LTD.] small said direction biaxial extruder, and the constituent pellet was obtained. While performing injection molding to the above "(1) Measurement of an oxygen index" according to the approach of a publication and obtaining the injection test piece (for the trial of those other than UL94) using this constituent pellet, according to the approach given in "(8) Inflammable (UL94) evaluation", injection molding was performed and the injection test piece (for the trial of UL94) was obtained. An oxygen index, molecular weight retention, Izod impactive strength, and the evaluation result of UL94 are shown in Table 2.

[0128] [Table 2]

				比較例		
			3	4	5	3
	PLA1	(質量部)	70	70	70	70
配合	ピオノーレ	(質量部)	30	30	30	30
	難燃剤2	(質量部)	20	40	65	9
酸氢	秦指数		21.5	22.9	25.2	17.3
식고	八乙县伯比东		93	90	82	95
分子量保持率		評価	0	0	Δ	0
アイゾッ	ド衝撃強度	(KJ/m³)	14	9	2	18
UL94			0	0	0	×

5%

[0129]

(Example 6)

The above PLA 1, above-mentioned Bionolle, and the product made from Dow Corning that is a silicone compound as a flame retarder "Resin Modifier 4-7105" ("a flame retarder 3" is called hereafter.), As a

hydrolysis inhibitor, Bayer carbodiimide:SUTABAKUZORU P Dryblend was carried out by PLA / Bionolle / flame-retarder 3/hydrolysis inhibitor =60/10/28/2 (% of the weight), the compound was carried out at 200 degrees C using the Mitsubishi Heavy Industries small said direction biaxial extruder, and the raw material pellet was obtained.

[0130]

Injection molding of the case (two piece, weight of 22g) of a 35x118x17mm cellular phone was carried out for the raw material pellet using the: injection molding machine TS 170 by Toshiba Corp. with the resin temperature of 200 degrees C, and the die temperature of 40 degrees C. Next, this case was fixed to the frame, at 80 degrees C, it heated for 10 minutes and crystallization processing was performed. it checked that the aperture of 1.2 -g acrylic resin be attach, it painted in 2 liquid type urethane coatings on a case front face at metallic blue, other components, such as a mounting unit, a shielding plate, the poly dome, and an antenna receipt case, assembled a cellular phone to this case using the existing ingredient, respectively, and it could be used for it convenient as a telephone function with a 0.5 -g metal frame. [0131]

Moreover, while performing injection molding to the above "(1) Measurement of an oxygen index" according to the approach of a publication and obtaining a injection test piece (for the trial of those other than UL94) using the above-mentioned raw material pellet According to the approach given in "(8) inflammable (UL94) evaluation", injection molding was performed, and the injection test piece (for the trial of UL94) was obtained, next these injection test pieces were fixed to the frame, at 80 degrees C, it heated for 10 minutes and crystallization processing was performed. An oxygen index, thermal resistance, wet heat endurance, and the evaluation result of UL94 were summarized in Table 3.

[0132]

(Example 7)

It evaluated by obtaining a injection test piece according to an example 6 except changing with PLA1/Bionolle / flame-retarder 3/inorganic filler =60/10/27/3 (% of the weight), using : organic-ized bentonite made from hoe JUN as an inorganic filler. A result is shown in Table 3.

In addition, the above-mentioned organic-ized bentonite is the inorganic filler for nano composites to which surface preparation of the front face was carried out with trimethyl stearyl benzyl ammonium.

[0133]

(Example 8)

According to the example 6, the injection test piece was obtained except changing the one half of lactic-acid system resin into the Pori D lactic-acid [by the PYU rack company]:PYURASOBU polymer PD ("PLA2" being called hereafter.). An oxygen index, thermal resistance, wet heat endurance, and the evaluation result of UL94 were summarized in Table 3.

At this time, it checked by DSC that stereo complex formed the part by blending with the Pori L lactic acid and the Pori D lactic acid.

[0134]

(Example 4 of a comparison)

A flame retarder and a hydrolysis inhibitor were not added but it evaluated by obtaining a injection test piece according to an example 6 except changing with PLA/Bionolle =85 / 15 (% of the weight). A result is shown in Table 3.

[0135]

[Table 3]

+

				実施例		比較例
			6	7	8	4
	PLA1	(質量部)	60	60	30	85
	PLA2	(質量部)			30	
配	ヒオノーレ	(質量部)	10	10	10	15
合	難燃剤3	(質量部)	28	27	28	
	加水分解防止剤	(質量部)	2		2	
	無機充填材	(質量部)		3		
	熱処理の有無		あり	あり	あり	あり
	酸素指数		21.6	21.9	21.7	17.2
	耐熱性		Δ	0	0	Δ
	湿熱耐久性	(%)	94	91	95	32
	/亚州7川 / 江	評価	0	0	0	×
	UL94		0	0	0	×

[0136]

[Effect of the Invention]

Since the flame-retardant-resin constituent which added the non halogen system nonionic flame retarder or the nitrogen flame retardant is used according to this invention, fire retardancy can be demonstrated controlling the molecular weight fall of a resin constituent.

[0137]

Moreover, the mold goods obtained from the flame-retardant-resin constituent obtained are excellent in fire retardancy, and especially suitable for household-electric-appliances components or autoparts.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(J	P) (12) 公 開 特	許公報		(11) 特許出顧公開番号 特開2004-99703 (P2004-99703A)
			(43) 公開日	平成16年4月2日 (2004. 4. 2)
(51) Int.C1. ⁷	FI			テーマコード(参考)
COSL 67/04	CO8L	67/04 Z	ВР	4F071
CO8J 5/00	CO81	5/00 C	FD	4H028
CO8K 3/22	CO8K	3/22		4 J O O 2
CO8K 5/16	CO8K	5/16		4 J 2 O O
CO8L 83/04	CO8L	83/04		
	審查請求 为	時求 請求項	iの数 6 OL	(全 19 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2002-261830 (P2002-261830)	(71) 出願人	000006172	
(22) 出願日	平成14年9月6日 (2002.9.6)	() [()	三菱樹脂株式会	社
•				【丸の内2丁目5番2号
		(74) 代理人	100074206	
			弁理士 鎌田	文二
		(74) 代理人	100084858	
			弁理士 東尾	正博
		(74) 代理人	100087538	
	•		弁理士 鳥居	和久
		(72) 発明者	高木 潤	
			滋賀県長浜市三	ッ矢町5番8号 三菱樹脂
			株式会社長浜工	場内
		(72) 発明者	田中一也	
				三ッ矢町5番8号 三菱樹脂
			株式会社長浜丁	
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性樹脂組成物及び難燃性成形体

(57)【要約】

【課題】難燃性を付与すると共に、分子量の低下を抑制した乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物、及びこの樹脂組成物から得られる成形体を提供することを目的とする。

【解決手段】乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物に、ノンハロゲン系非イオン性難燃剤 及び/又は窒素系難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物に、ノンハロゲン系非イオン性難燃剤及び/又は窒素系難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物。

【請求項2】

酸素指数が21.5以上である請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】

ノンハロゲン系非イオン性難燃剤が、シリコーン系化合物及び/又は金属酸化物である請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】

10

請求項1乃至3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物を成形してなる難燃性成形体。

【請求項5】

相対結晶化度が50~100%である請求項4記載の難燃性成形体。

【請求項6】

家電部品又は自動車部品として使用される請求項4又は5に記載の難燃性成形体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性樹脂組成物及びこれから成形した難燃性成形体に関する。

[0002]

20

【従来の技術】

プラスチックは、その優れた加工性や物性から、包装材、日用品、農業土木系資材、家電部品、自動車部品等に広く使用されている。その一方で、枯渇性資源である石油を原料としている点や、使用後廃棄されたときの廃棄物処理等が大きな社会問題になっている。

[00003]

これらの問題を解決するために、植物由来の生分解性プラスチックが、実用化され始めている。代表的な製品例としては、ポリ乳酸があげられる。ポリ乳酸は、とうもろこしや砂糖大根を原料とし発酵を行って得られる乳酸を重合したプラスチックである。

[0004]

ところが、ポリ乳酸は、包装材や日用品のような消費材として実用化された例は多数ある 30 (特許文献 1、特許文献 2 等参照)が、家電部品や自動車部品のような耐久材として高度な要求特性が求められる分野には、使用実績がほとんどない。

[0005]

これは、家電部品や自動車部品として使用する場合に、日本工業規格(JIS)やUL(Under-writer Laboratory)規格に決められている難燃性規格を満たす必要があるが、ポリ乳酸及びポリ乳酸を含有する既知の組成物は、ほとんど難燃性を有さないため、上記規格を満たさないからである。

[0006]

これに対し、特許文献3には、生分解性プラスチックに水酸化アルミニウム粉末又は水酸化マグネシウム粉末を添加する方法が開示され、難燃性が付与された樹脂が開示されてい 40 る。

[0007]

【特許文献1】

特開平7-207041号公報

【特許文献2】

特開平7-308961号公報

【特許文献3】

特開平8-252823号公報

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

50

しかしながら、上記特許文献3において使用される生分解性プラスチックがポリ乳酸等の 脂肪族ポリエステルである場合、水酸化アルミニウム粉末や水酸化マグネシウム粉末等の 水酸化物を添加すると、加水分解が生じてしまうため、特に、溶融コンパウンド中や溶融 成形加工中に、大幅な分子量低下が起こりやすい。このため、得られる樹脂組成物や成形 体に。強度等の物性の低下が生じてしまい、実用には適さなくなってしまう。

[0009]

そこで、この発明は、難燃性を付与すると共に、分子量の低下を抑制した乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物、及びこの樹脂組成物から得られる成形体を提供することを目的とする

[0010]

10

【課題を解決するための手段】

この発明は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物に、ノンハロゲン系非イオン性難燃剤又は窒素系難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決したのである。

[0011]

ノンハロゲン系非イオン性難燃剤又は窒素系難燃剤を用いるので、樹脂組成物の分子量低下を抑制しながら難燃性を発揮させることができる。

[0012]

【発明の実施の形態】

以下、この発明について詳細に説明する。

20

この発明にかかる難燃性樹脂組成物は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物に、所定の難燃剤を添加したものである。

[0013]

上記乳酸系樹脂とは、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリ(DL-乳酸)やこれらの混合体、さらには、上記L-乳酸及び/又はD-乳酸と、α-ヒドロキシカルボン酸、又はジオール及びジカルボン酸との共重合体をいう。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

このとき、乳酸系樹脂における乳酸のDL構成は、L体:D体=100:0~90:10、又は、L体:D体=0:100~10:90であることが好ましく、L体:D体=10 300:0~94:6、又は、L体:D体=0:100~6:94であることがより好ましい。かかる範囲外では、得られる樹脂組成物を成形して得られる成形体の耐熱性が十分でない傾向にあり、用途が制限されることがある。一方、上記の範囲内とすることにより、特に、自動車部品や家電部品としてより高い耐熱性を得るためのステレオコンプレックスを形成させることができる。

[0015]

上記共重合体中の上記L-乳酸及び/又はD-乳酸の含有量は、特に限定されないが、50重量%以上が好ましい。50重量%未満では、ポリ乳酸としての性質より、他の共重合成分の性質が表面に表れるからである。

[0016]

40

上記ポリ(L-乳酸)、ポリ(D-乳酸)又はポリ(DL-乳酸)の代表的なものとしては、(株) 島津製作所製:ラクティシリーズ、三井化学(株) 製:レイシアシリーズ、カーギル・ダウ社製:Nature Worksシリーズ等があげられる。

[0017]

上記共重合体に使用される上記の他のヒドロキシーカルボン酸単位としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシー3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシー3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

[0018]

上記共重合体に使用される上記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール,1,4-シクロヘキサンジメタノール等があげられる。また、上記共重合体に使用される上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

[0019]

上記乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸、D-乳酸等のモノマー原料、あるいはモノマー原料の混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

[0020]

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはLー乳酸の2量体であるLーラクチド、Dー乳酸の2量体であるDーラクチド、さらにLー乳酸とDー乳酸からなるDLーラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

さらに、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。

さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物 20 、エポキシ化合物、酸無水物等を用いてもよい。

[0022]

また、共重合体を製造する場合、ブロック共重合を行うのが最も好ましい。ポリ乳酸セグメントをA、ポリ乳酸以外の重合体、例えばジオール/ジカルボン酸セグメントをBとすると、典型的にABAブロックコポリマーとすることにより、透明性と耐衝撃性を具備したポリマーとすることができる。この場合、Bのセグメントのガラス転移温度(Tg)は、0℃以下であることが、耐衝撃性の発現上好ましい。

[0023]

上記乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲としては、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、 上回る場合には、溶融粘度が高すぎて成形加工性に劣る傾向にある。

[0024]

上記樹脂組成物は、上記乳酸系樹脂を主成分とする組成物である。この主成分とは、上記樹脂組成物中の上記乳酸系樹脂の含有割合が、50~100重量%のものをいう。50重量%より少ないと、上記乳酸系樹脂が主成分と言えなくなる。一方、上記樹脂組成物が上記乳酸系樹脂のみから構成されてもよいので、上記乳酸系樹脂の含有割合が100重量%であってもよい。

[0025]

上記樹脂組成物は、上記の通り、上記乳酸系樹脂を含有するが、この乳酸系樹脂の他に、必要に応じて、乳酸系樹脂以外の樹脂を含有させてもよい。すなわち、上記樹脂組成物に 40 含有される樹脂として、乳酸系樹脂と、乳酸系樹脂以外の樹脂とを混合させた混合樹脂を用いてもよい。

[0026]

このような乳酸系樹脂以外の樹脂としては、ガラス転移温度(以下、「Tg」と略する。)が所定温度以下である乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル又は芳香族脂肪族ポリエステル(以下、「脂肪族等ポリエステル」と称する。)等があげられる。

[0027]

上記脂肪族等ポリエステルの好ましいTgは、0℃以下であり、より好ましいTgは、-20℃以下である。このようなTgを有する脂肪族等ポリエステルを用いることにより、得られる難燃性樹脂組成物を後述する方法で成形して得ら 50

れる難燃性成形体に耐衝撃性を付与することができる。Tgが上記温度より高いと、耐衝撃性改良効果が不十分となりやすい。一方、Tgの下限は特にないが、-50℃より低い脂肪族等ポリエステルは、入手しにくいため、-45℃以上で十分である。

[0028]

上記脂肪族等ポリエステルの配合量は、上記乳酸系樹脂100質量部に対して、0~50質量部が好ましく、0~30質量部がより好ましい。50質量部より多いと、十分な剛性が得られない場合がある。一方、上記脂肪族等ポリエステルは、必ずしも使用する必要はないので、0質量部であってもよい。

[0029]

上記脂肪族等ポリエステルとして用いられる乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとして 10 は、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、 環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、 合成系脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

[0030]

上記脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮重合して得られる。さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等で鎖延長することにより、所望のポリマーを得ることができる。この具体的な例としては、昭和高分子(株)製:ビオノーレシリ 20-ズ、イレケミカル社製:Enpole、三菱ガス化(株)製ユーペック等が挙げられる

[0031]

上記環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルは、環状モノマーである ϵ ーカプロラクトン、 δ ーバレロラクトン、 β ーメチルー δ ーバレロラクトン等の 1 種類以上を重合して得られる。この具体的な例としては、ダイセル化学工業(株)製:セルグリーンシリーズが挙げられる。

[0032]

上記合成系脂肪族ポリエステルは、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸 とエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等とを共重合して得られる。

[0033]

上記脂肪族等ポリエステルとして用いられる乳酸系樹脂以外の芳香族脂肪族ポリエステルとしては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、及び脂肪族ジオール成分からなる生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルがあげられる。

$[0\ 0\ 3\ 4\]$

上記芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。さらに、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分 40、脂肪族ジカルボン酸成分あるいは脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

[0035]

この発明において、最も好適に用いられる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1,4ーブタンジオールである。

[0036]

脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルが生分解性を有することが知られているが、芳香族脂肪族ポリエステルにおいて、生分解性を発現させるためには、芳香環の合間に脂肪族鎖が存在することが必要である。そのため、上記芳香族脂肪 50

20

族ポリエステルの芳香族ジカルボン酸成分は、50モル%以下にすることが好ましい。 【0037】

上記芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、ポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体 (BASF社製:Ecoflex) やテトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体 (EasmanChemicals製:<math>EastarBio) 等があげられる。

[0038]

上記樹脂組成物に添加される難燃剤としては、ノンハロゲン系非イオン難燃剤及び/又は 窒素系難燃剤があげられる。これらの難燃剤は、樹脂組成物の分子量低下を引き起こさな いので、分子量低下を抑制しながら難燃性を発揮させることができる。

[0039]

一般に、イオン性の難燃剤は、比較的広く知られている難燃剤である。この例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネートシリケート、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ポリリン酸塩が挙げられる。ところが、これらのイオン性難燃剤は、乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物に添加すると、混合溶融工程や溶融成形工程において、乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物の分子量低下、すなわち分解を惹起するので、実用に適さなくなってしまう。これは、このイオン性物質が、特に微量の水の存在下で、エステル結合の分解触媒として働くためと考えられる。

なお、ここで「イオン性」とは、酸と塩基の中和反応によってできたイオン結合によって 分子が構成されているという意味であある。

[0040]

ただ、このイオン性難燃剤の中でも、窒素系難燃剤は例外であり、この発明にかかる難燃剤として使用することができる。これは、理由は不明であるが、イオン性にも関わらず、電荷密度が低く反応性が乏しいためか、あるいは含水率が低いためか、何らかの理由で、乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物の分子量低下を惹起する度合いが少なく、分子量低下を抑制しながら難燃性を発揮させることができる。

[0041]

この窒素系難燃剤としては、メラミンシアヌレート、ジメラミンフォスフェート、メラミンボレート、スルファミン酸グアニシン、リン酸グアニジン、リン酸グアニール尿素等のメラミン化合物やグアニシン化合物が挙げられる。具体的には、三和ケミカル製「アピノ 30ン」シリーズ、ヘキスト社製「Exolit」シリーズ、モンサント社「Melar」シリーズ等があげられる。

[0042]

一方、非イオン性物質は総じて、分子量低下を引き起こすことは少ない。このため、非イオン性の難燃剤は、分子量低下を惹起する度合いが少なく、分子量低下を抑制しながら難燃性を発揮させることができる。なお、「非イオン性」とは、実質的に共有結合、金属結合によって分子が構成されているという意味を指す。

[0043]

この非イオン性難燃剤は、ハロゲン非イオン性難燃剤及びノンハロゲン非イオン性難燃剤 に区別することができる。そして、このノンハロゲン非イオン性難燃剤としては、シリコ 40 ーン系難燃剤、金属酸化物、リン系難燃剤等が例示される。

[0044]

なお、ここで、「ハロゲン系」とは、ハロゲンを含有する意味であり、「ノンハロゲン系」とは、ハロゲンを含有しないという意味である。上記ハロゲン系難燃剤は、燃焼時にダイオキシンや酸性ガスを発生する可能性があるので、環境に優しいとはいえない。

[0045]

上記リン系難燃剤としては、赤リン、ビニルフォスフェートオリゴマー、トリフェニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、ポリリン酸アンモン等が挙げられ、金属酸化物の一つとしては、酸化アンチモン類が挙げられ、この発明で用いることができるが、ハロゲン系同様に環境問題の指摘があり、積極的には推奨されない。しかし、難燃 50

性の効果が高く、その観点からは好適に用いられる。

[0046]

この発明において、最も好適に用いることができるノンハロゲン非イオン性難燃剤は、シリコーン系難燃剤、金属酸化物である。また、これまで列記した難燃剤を併用しても構わない。

[0047]

上記シリコーン系難燃剤としては、分子内にRSiOを有するシリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、および相溶性や反応性を改良したこれらの誘導体を挙げることができる。具体的には、DOW CORNING社のResin Modifierシリーズや、GE社のSFRシリーズ等があげられる。

これらの難燃剤は、燃焼時にSiO2やSiC等の熱移動のバリア層を生成し、難燃効果を発揮する。

[0048]

上記金属酸化物としては、酸化鉄、フェロセン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化銅、酸化モリブデン、酸化ビスマス、酸化珪素、酸化ニッケル、酸化ジルコニウム等が挙げられる。具体的には、第一稀元素(株)の「ファイヤー」シリーズ(酸化ジルコニウム中心)や、Sharwin-Williams社製「KEMGARD」シリーズ(酸化亜鉛)等があげられる。

[0049]

この発明にかかる難燃性樹脂組成物の酸素指数は、21.5以上がよい。酸素指数が21 20.5より小さいと、十分に難燃性を発揮し得ないからである。一方、酸素指数の上限は特にないが、一般の条件下では、40を超えることはほとんどないため、40以下であれば十分である。なお、この「酸素指数」とは、対象物に火をかざした時に、燃え出すときの酸素濃度をいう。

[0050]

この酸素指数は、上記の所定の難燃剤の種類及び添加量で調整することができる。上記の所定の難燃剤の添加量は、この難燃剤の種類によって異なるが、10~60質量%が好ましく、15~50質量%がより好ましく、20~40質量%がさらに好ましい。かかる範囲を下回ると、難燃効果が発揮されない傾向があり、逆に上回ると、加工時の流動特性や、成形体の強度やタフネスが損なわれる傾向にある。

[0051]

この発明にかかる難燃性樹脂組成物の分子量の低下の抑制の程度は、難燃性樹脂組成物中の樹脂組成物の分子量保持率で測定することができる。この分子量保持率は、上記樹脂組成物を溶融成形する前の重量平均分子量(Mw)と、上記樹脂組成物を溶融成形する後のMwを測定し、下記の式で計算することにより、算出することができる。この分子量保持率は、70~100%が好ましく、90~100%以下がより好ましい。70%未満だと、強度等の物性の低下が生じ始めるので、好ましくない。なお、分子量保持率100%が最も好ましい態様であるので、分子量保持率100%であってもよい。

分子量保持率(%)= (溶融成形後のMw) / (溶融成形前のMw) × 100

 $[0\ 0\ 5\ 2]$

なお、Mwの測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、溶媒:クロロホルム、溶液濃度:0.2wt/vol%、溶液注入量:200μ1、溶媒流速:1.0m1/分、溶媒温度:40℃で測定を行うことができる。また、樹脂組成物の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で算出することができる。

[0053]

この発明にかかる難燃性樹脂組成物は、上記の樹脂組成物及び所定の難燃剤以外に、無機充填材、加水分解防止剤、可塑剤等を添加することができる。

[0054]

上記無機充填材は、剛性、耐摩擦性、耐熱性(核剤効果もあり)、耐久性等の向上を目的として、添加される薬剤である。この無機充填材の例としては、シリカ、タルク、カオリ 50

10

40

ン、クレー、アルミナ、非膨潤性マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、アスベスト、ガラス繊維、金属粉等が例示される。

[0055]

これらの無機充填材の添加量は、上記樹脂組成物100重量部に対し、0~50重量%がよく、0~30重量%が好ましい。添加量がかかる範囲を上回ると、衝撃強度、成形加工性、耐加水分解性等が低下する傾向にあり、好ましくない。一方、剛性、耐摩擦性、耐熱性(核剤効果もあり)、耐久性等の向上を特に求めない場合は、0重量%でもよい。

[0056]

また、上記無機充填材として、層状珪酸塩を活用することもできる。この層状珪酸塩は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物とナノコンポジットを形成し、得られる難燃性成形 10体の耐熱性や剛性を飛躍的に向上させる。また、平板粒子が整列することで、ガスバリア性も向上させる。ただし、層状珪酸塩は、樹脂中にナノ分散した場合においては、粘度の上昇により溶融成形性を著しく低下させたり、塩による分解を惹起したりするので、添加量としては、10重量%以下、好ましくは、5重量%以下である。

[0057]

上記層状珪酸塩とは、アルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上下に珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5 μm、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2~3 m e q/gの 20ものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5 m e q/gのものである

[0058]

上記層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素マイカ、Li型四珪素フッ素マイカ等の膨潤性マイカ等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素マイカ、Li型フッ素テニオラ 30イトなどの膨潤性合成マイカが好ましい。

[0059]

上記層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層 状珪酸塩であることが好ましい。未交換のものでは、乳酸系樹脂の加水分解を誘起するこ とがある。有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スル ホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウム イオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。

[0060]

上記アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。上記1級アンモニウムイオンとしてはデシル 40アンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

上記2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。上記3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

[0062]

上記4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリプチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム等のベンジルトリアルキルアンモニ 50

ウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

[0 0 6 3]

• •

また、これらの他にもアニリン、p-7ェニレンジアミン、 $\alpha-+7$ チルアミン、p-7ミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。これらのアンモニウムイオンの中でも、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、12-アミノドデカン酸から誘導されるアンモニウムなどが好んで用いられる。

 $[0\ 0\ 6\ 4]$

上記加水分解防止剤は、成形体の耐久性を付与するために添加される。具体的には、上記加水分解防止剤は、上記難燃性樹脂組成物又はこの難燃性樹脂組成物を後述する方法で成形した難燃性成形体を使用する場合、例えば、高温多湿の条件下等の加水分解を受けて分子量が低下しやすい条件下となったときに、この加水分解を抑制したり、たとえ、加水分解が生じても、鎖延長反応を生じ、結果として分子量が保持させたりするために添加される薬剤である。

 $[0\ 0\ 6\ 5]$

この加水分解防止剤の種類としては、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂、カルボジイミド化合物等が挙げられる。

[0066]

上記疎水性ワックスとしては、下記のものがあげられる。

- 1)流動パラフィン、天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、フルオロカーボンワックス等の炭化水素系ワックス。
- 2) 高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系ワックス。
- 3) 脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪族アミド系ワックス。
- 4) 脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステルワックス、脂肪酸ポ 30 リグリコールエステル等のエステル系ワックス。
- 5) 脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリセロール等のアルコール系ワックス。
- 6) 金属石鹸。
- 7) これらの混合系。

 $[0\ 0\ 6\ 7\]$

上記の中でも、1)炭化水素系ワックスとして、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックスが、2)脂肪酸系ワックスとして、ステアリン酸、ラウリン酸が、3)脂肪族アミド系ワックスとして、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリロアミド、エチレンビスステアリロアミドが、4)エステル系ワックスとして、ブチルステアレート、硬化ひまし油、エチレングリコール 40モノステアレートが、5)アルコール系ワックスとして、セチルアルコール、ステアリルアルコールが、6)金属石鹸として、ステアリン酸アルミ、ステアリン酸カルシウムが、効果およびコスト面で好適に用いられる。

[0068]

上記疎水性可塑剤としては、下記(1)~(10)に示される化合物から少なくとも1種類選ばれる。

(1) H_s C_s (OH) $_{s-n}$ (OOCCH $_s$) $_n$ (O< $_n$ \leq 3) これは、グリセリンのモノー、ジー、又はトリアセテートであり、これらの混合物でも構わないが、 $_n$ は 3 に近い方が好ましい。

[0069]

50

20

(2) グリセリンアルキレート(アルキル基は炭素数2~20、水酸基の残基があってもよい)、又はジグリセリンアルキレート。

例えば、グリセリントリプロピオネート、グリセリントリブチレート、ジグリセリンテト ラアセテート等があげられる。

[0070]

(3) エチレングリコールアルキレート(アルキル基は炭素数1~20、水酸基の残基があってもよい)。

例えば、エチレングリコールジアセテート等があげられる。

[0071]

(4) エチレン繰り返し単位が5以下のポリエチレングリコールアルキレート (アルキル 10 基は炭素数1~20、水酸基の残基があってもよい)。

例えば、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート等があげられる。

[0072]

(5)脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル (アルキル基は炭素数1~20)。例えば、ステアリン酸ブチル等があげられる。

[0073]

(6)脂肪族ジカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1~20、カルボキシル基の残基があってもよい)。

例えば、ジ (2-エチルヘキシル) アジペート、ジ (2-エチルヘキシル) アゼレート等 20 があげられる。

[0074]

(7) 芳香族ジカルボン酸アルキルエステル (アルキル基は炭素数1~20、カルボキシル基の残基があってもよい)。

例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等があげられる。

[0075]

(8)脂肪族トリカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1~20、カルボキシル基の残基があってもよい)。

例えば、クエン酸トリメチルエステル等があげられる。

[0076]

(9) 重量平均分子量2万以下の低分子量脂肪族ポリエステル。

例えば、コハク酸とエチレングリコール/プロピレングリコール縮合体 (大日本インキ (株) よりポリサイザーの商品名で販売されている。) 等があげられる。

[0077]

(10) 天然油脂及びそれらの誘導体。

例えば、大豆油、エポキシ化大豆油、ひまし油、桐油、なたね油等があげられる。

[0078]

上記オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンを中心に、それらの誘導体や共重合体を広く用いることができる。例えば、LDPE(低密度ポリエチレン)、LLPPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、VLDPE(超低密度ポリエチレン)、EVA 40(エチレン酢酸ビニル共重合体)、EVOH(エチレンビニルアルコール共重合体)、メタロセン系樹脂、PP(ポリプロピレン)、IO(アイオノマー)、EAA(エチレンアクリル酸共重合体)、EMMA(エチレンメチルメタクリレート共重合体)、EMA(エチレンメチルアクリレート共重合体)、EEA(エチレンエチルアクリレート共重合体)、接着性ポリオレフィン樹脂等があげられる。乳酸系樹脂との分散性を考慮すると、ホモポリマーよりも、EVAやIO等の少量の極性官能基を持った樹脂が好ましい。

[0079]

上記カルボジイミド化合物としては、分子内に少なくともひとつのカルボジイミド基を有する化合物があげられる。これらのカルボジイミド化合物は、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。

[0800]

上記カルボジイミド化合物の例としては、ビス(プロプルフェニル)カルボジイミド、ポリ (4, 4'ージフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (pーフェニレンカルボジイミド)、ポリ (pーフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリルカルボジイミド)、ポリ (メチルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (メチルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等があげられる。具体的には、日清紡(株)製:カルボジライトシリーズ、ラインケミー社製:スタバクゾールシリーズが挙げられる。このカルボジイミド化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0081]

これらの加水分解防止剤の添加量は、上記樹脂組成物100重量部に対し、0~10重量 %がよく、0~5重量%が好ましい。添加量がかかる範囲を上回ると、成形体の加工性や 物性が低下する等の不具合が生ずる。特に、オレフィン系樹脂の過剰添加は、耐衝撃性の低下や外観不良を惹起し、一方、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、カルボジイミド化合物 の過剰添加は、粘度の低下に伴う成形加工性低下、機械強度の低下、成形体表面へのブリード、べたつきを引き起こす傾向にあり、好ましくない。一方、耐久性の向上を特に求め ない場合は、0重量%でもよい。

[0082]

上記可塑剤は、軟質成形体や弾性成形体を得たい場合に、軟質成分の共重合の手法に加え、添加される。この可塑剤としては、限定されないが、上記疎水性可塑剤の例示の中から 20 なら好適に使用できる。

[0083]

上記可塑剤の添加量は、上記樹脂組成物100重量部に対し、0~50重量%がよく、0~30重量%が好ましい。添加量がかかる範囲を上回ると、経時的に可塑剤がブリードしたり、機械物性が著しく低下したりする傾向にあり、好ましくない。一方、軟質成形体や弾性成形体を得る目的のない場合は、0重量%でもよい。

[0084]

この発明にかかる難燃性樹脂組成物に帯電防止性を付与する必要があるときは、帯電付与剤を添加するのが好ましい。この帯電防止剤としては、溶融成形中の加水分解防止の観点から、下記の(1)~(3)の化合物から選ばれることが好ましい。

[0085]

- (2) ポリエチレングリコール及び/又はその脂肪酸エステル
- (3) 高級アルコール、多価アルコール、アルキルフェノールのポリエチレングリコール付加物、又はポリプロピレングリコール付加物

[0086]

上記帯電防止剤の添加量は、上記樹脂組成物 100重量部に対し、0.1~10重量%が好ましく、0.3~4.0重量%がより好ましい。添加量がかかる範囲を上回ると、十分 40 な帯電防止性を付与することができなくなる傾向にあり、好ましくない。一方、帯電防止性を付与する目的のない場合は、0重量%でもよい。

[0087]

この発明にかかる難燃性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、この発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤等の添加剤を処方することができる。

[0088]

次に、上記難燃性樹脂組成物を用いての難燃性成形体を製造する成形法について説明する。この発明における成形法及び成形装置は、既知の方法、装置を採用することができる。 すなわち、目的とする成形体の形状に合わせ、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー 50

成形、SMC法等を適宜選択して用いることができる。また、上記成形体を繊維構造体とする場合は、織物、編み物、不織布、FRP、SMC等の種々の形態に合わせて加工される。

[0089]

上記の射出成形、押出成形、ブロー成形等の溶融成形を行う場合には、組成物の各成分をドライブレンドして、成形機に直接供してもよく、また、2軸押出機等を用い、事前にコンパウンド化を行い、組成物をペレット化してもよい。事前にコンパウンドを行う方が、各成分の機能発現、トータルの作業性の観点から有利となる。

[0090]

上記の溶融成形によって得られる難燃性成形体は、相対結晶化度を50~100%の範囲 10 に制御されたものが好ましい。上記相対結晶化度は、樹脂組成、樹脂温度、金型温度、冷却条件等を調整(特に金型温度)したり、再加熱熱処理を行ったりして、調整することができる。

[0091]

相対結晶化度が上記範囲を下回ると、得られる難燃性成形体の耐熱性や湿熱耐久性が得られにくい。特に、耐熱性の面からは、上記難燃性成形体が、60℃を越える雰囲気で変形しやすい。この場合、上記難燃性成形体を自動車部品や家電部品として使用する場合、その使用が制限され、用途が限定されることとなる。これに対し、結晶化を促進することで、60~130℃の雰囲気に曝されても変形しなくなる。このため、相対結晶化度は100%であってもよい。

[0092]

上記相対結晶化度は、上記難燃性成形体に含まれる上記乳酸系樹脂のDL比や、組成物の種類、核剤の添加などにより、変化するが、一般に冷却速度が遅いほど増大する。また、相対結晶化度が高いほど、この発明の本旨である難燃性も向上する傾向にある。

[0093]

なお、上記相対結晶化度とは、難燃性成形体に含まれる乳酸系樹脂の相対結晶化度をいい、難燃性成形体に含まれる乳酸系樹脂の総重量に対する、この乳酸系樹脂中の結晶化した乳酸系樹脂の重量の割合をいう。

[0094]

この上記相対結晶化度は、難燃性成形体を示差熱分析計(パーキンエルマー製:DSC- 307)にかけてJIS-K7121に基づいて昇温測定を行い、この測定で得られる難燃性成形体中の乳酸系樹脂の融解熱量(Δ Hm)と結晶化熱量(Δ Hc)とを下記式に導入して算出することができる。

相対結晶化度(重量%) = $(\Delta Hm - \Delta Hc) / \Delta Hm \times 100$

[0095]

成形法が金型を用いて行われる場合には、相対結晶化度と成形性のバランスをとるため、金型温度が60~130℃、好ましくは、80~120℃であることが好ましい。

[0096]

かかる温度以下では、結晶化速度が遅く、所望の相対結晶化度を得るのに時間がかかり過ぎ、一方、かかる温度以上では、結晶化速度は速いが、成形体の金型へ粘着が起こりやす 40 く、成形サイクルが上がらなかったり、金型からの取り出し時に成形体が変形したり、さらに高温では、逆に結晶化速度が低下することがある。金型への接触時間は、1~10000秒、好ましくは10~100秒の範囲で調整される。

[0097]

また、得られる難燃性成形体の用途によっては、天然繊維と複合されてなることがある。 この天然繊維としては、麻、黄麻、ケナフ、バガス、ジュート、とうもろこし繊維、竹繊 維、羊毛などがあげられ、広義に天然物由来の、レーヨン、ビスコース、アセテート等も 包含する。

[0098]

上記難燃性樹脂組成物に天然繊維を複合して難燃性成形体を得ることにより、得られる難 50

20

燃性成形体の剛性や、耐衝撃性が向上する。また、近年、自動車や家電業界では、比重やリサイクル性の観点から、ガラス繊維が忌避される傾向にある。このため、天然繊維の使用は、このような不都合がないためより好ましい。さらに、上記難燃性成形体を構成する難燃性樹脂組成物中の乳酸系樹脂は、デンプンを原料として製造されるので、オール植物由来となりコンセプトの合一化を図ることができる。

[0099]

上記難燃性樹脂組成物と天然繊維との混合割合は、用途にもよるが、難燃性樹脂組成物: 天然繊維=99:1~60:40 (重量%)が好ましい。かかる範囲を下回ると、剛性や 耐衝撃性改良効果が十分に得られない傾向にあり、一方、上回ると、成形加工性や機械物 性が低下してくる傾向にある。

[0100]

上記難燃性樹脂組成物と天然繊維との複合の方法としては、短繊維である天然繊維の上記 難燃性樹脂組成物への練り込み、繊維引き抜き成形による長繊維強化ペレット(LFP) を得る方法に加え、プレス成形による、天然繊維からなる織布・不織布への上記難燃性樹 脂組成物の含浸法や、記難燃性樹脂組成物と天然繊維からなる混繊不織布のプレス成形等 が挙げられる。

[0101]

成形法として発泡成形を行う場合、この発泡成形法としては、公知のいかなる方法を採用することができる。すなわち、成形の形態としては、型発泡、押出発泡いずれでもよい。また、発泡の手段としては、化学発泡、ガス発泡、延伸ボイド発泡等が挙げられる。

[0102]

上記難燃性樹脂組成物の融点の関係から、化学発泡剤としては、アゾジカルボンアミド(ADCA)や炭酸水素ナトリウム等が好適であり、ガス発泡のガスとしては、二酸化炭素が均一なセルを得やすい。

[0103]

上記押出発泡においては、発泡に好適な高い溶融張力を得るために、ジクミルパーオキサイド、1, 1ージー t ーブチルパーオキシシクロヘキサン、t ーブチルパーオキシー3, 5 ートリメチルヘキサノエート、2, 2ージーt ーブチルパーオキシブタン、t ーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t ーブチルパーオキシ2ーエチルヘキシルカーボネート、t ーアミルパーオキシベンゾエート、t ーブチルパーオキシアセテート、4 30, 4 ージー t ーブチルパーオキシ吉草酸ー n ーブチルエステル、t ーブチルパーオキシベンブエート、2, 5ージメチル2, 5ージー(t ーブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 3ービスー(t ーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、t ーブチルクミルパーオキサイド、ジーt ーブチルパーオキサイド、2, 5ージメチル2, 5ージー(t ーブチルパーオキサイド、ジーt ーブチルパーオキサイド、2, 5ージメチル2, 5ージー(t ーブチルパーオキシ) ヘキシンー3等の有機過酸化物を、0.05~2.0重量重量%添加すると良い

[0104]

この発明にかかる難燃性成形体は、湿熱耐久性が高いものが好ましい。この湿熱耐久性は、上記難燃性成形体を高湿度・高温化の条件下で放置した際に、上記難燃性成形体を構成する上記樹脂組成物の分子量の変化で判断することができる。すなわち、湿熱耐久性が低 40 いと、高湿度・高温化の条件下で上記樹脂組成物が加水分解を生じ、分子量の低下を引き起こすため、物性等に悪影響を生じさせる。これに対し、湿熱耐久性が高いと、高湿度・高温化の条件下でも上記樹脂組成物が加水分解が抑制され、分子量の低下が抑制されるので、物性等に影響を及ぼさないのである。

[0105]

上記湿熱耐久性の測定は、85℃、80%Rh、100時間の湿熱耐久性条件下で静置した前後の難燃性樹脂組成物中の樹脂組成物の重量平均分子量を測定することで行われる。すなわち、この分子量保持率は、上記湿熱耐久性条件下に置く前の上記樹脂組成物の重量平均分子量(Mw)と、上記湿熱耐久性条件下で静置した後の上記樹脂組成物のMwを測定し、下記の式で計算することにより、算出することができる。この湿熱耐久性は、50 50

40

~100%が好ましく、90~100%以下がより好ましい。50%未満だと、強度等の物性の低下が生じ始めるので、好ましくない。なお、湿熱耐久性100%が最も好ましい態様であるので、分子量保持率100%であってもよい。

湿熱耐久性(%) = (湿熱耐久性条件下に置く前の樹脂組成物のMw) / (湿熱耐久性条件下に静置した後の樹脂組成物のMw) × 1 0 0

[0106]

なお、Mwの測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、溶媒:クロロホルム、溶液濃度:0.2wt/vol%、溶液注入量:200μl、溶媒流速:1.0ml/分、溶媒温度:40℃で測定を行うことができる。また、樹脂組成物の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で算出することができる。

[0107]

この発明にかかる難燃性成形体は、自動車部品や家電部品等の、現在、プラスチックが使用されている各種用途に使用することができる。

[0108]

特に、この発明にかかる難燃性樹脂組成物のポリマー構造、配合組成、成形加工上の工夫により、この発明にかかる難燃性成形体は、自動車部品や家電部品のリジッド体、弾性体、繊維構造体又は発泡体として利用することができる。

[0109]

上記自動車部品のリジット体としては、フロントバンパー、フェーシャ、フェンダー、サイドガーニッシュ、ピラーガーニッシュ、リアスポイラー、ボンネット、ラジエータグリ 20ル、ドアハンドル、ヘッドランプレンズ、インパネ、トリム、エアクリーナーケース、吸気ダクト、サージタンク、燃料タンク、インテークマニホールド、ディストリビューター部品、燃料噴射部品、電装コネクター、エンジンロッカーカバー、エンジンオーナメントカバー、タイミングベルトカバー、ベルトテンショナープーリー、チェインガイド、カムスプロケット、ジェネレーターボビン等が挙げられる。

[0110]

また、上記弾性体としては、エンジン防振ゴム、各種チューブ、各種パッキン、タイヤ、タイミングベルト等が挙げられ、繊維構造体としては、シート、ピロー、マット、内板、ドアパネル、ドアボード、天井材、エアバッグ、シートベルト、内装材等が挙げられ、発泡体としては、シートクッション、断熱シート、内装材等が挙げられる。

[0 1 1 1]

さらに、家電のリジット体としては、筐体、キャビネット、ローラー、ファン、軸受け、 プリント基板、コネクター、バルブ、ケース、シールド板、ボタン、スイッチハンドル等 が、弾性体としては、防振ゴム、チューブ、パッキン、ドアサッシ、タイミングベルト等 が挙げられ、繊維構造体としては、フィルター、カバー等が挙げられる。さらにまた、上 記発泡体としては、断熱材、空間充填材等が挙げられる。

[0112]

【実施例】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

[0113]

(1)酸素指数の測定

型締め圧50 t の小型射出成形機(東芝機械(株)製:成形機 I S 50 E (スクリュー径:25 mm))を用い、設定温度200℃で、実施例及び比較例で用いられる所定の樹脂原料から、幅10 mm×長さ100 mm×厚さ4 mmの試験片を作製した。型温は40℃に設定した。得られた試験片を用い、JIS-K7217に則り、酸素指数を測定した。【0114】

(2) 重量平均分子量の測定

実施例及び比較例で得られる成形体を用いて、東ソー (株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (HLC-8120GPC)に、(株)島津製作所製クロマトカラム (S 50

him-PackシリーズのGPC-800CP)を装着し、溶媒クロロホルム、溶液濃度0.2wt/vol重量%、溶液注入量200μl、溶媒流速1.0ml/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で、重量平均分子量を算出した。用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、200000、670000、110000、35000、10000、4000、600である。

[0115]

- (3)乳酸系樹脂の分子量保持率の測定・評価
- 「(1)酸素指数の測定」における射出成形前後の重量平均分子量を「(2)重量平均分子量の測定」の方法で測定し、以下の式により算出した。そして、以下の判定基準により、優劣の判定を行った。

分子量保持率 (%) = (溶融成形後のMw) / (溶融成形前のMw) × 1 0 0

[0116]

評価:

〇:融成形中に分解が起きないか少ない(分子量保持率:90~100%)。△:溶融成形中にある程度分解するが、実用に適する(分子量保持率:70~89%)。

×:溶融成形中に著しい分解が起こる(分子量保持率:0~69%)。

[0117]

- (4) 相対結晶化度の測定
- 「(1)酸素指数の測定」において得られた射出試験片を $5 \text{ mm} \phi$ の10 mg程度の鱗片状に削り出し、示差熱分析計(パーキンエルマー製:DSC-7)を用い、JIS-K7 20 121に基づいて昇温測定を行い、下記の式により算出した。

相対結晶化度(重量%) = $(\Delta Hm - \Delta Hc)/\Delta Hm \times 100$

ここで、△Hm:乳酸系樹脂成分の融解熱量

△H c :乳酸系樹脂成分の結晶化熱量

[0118]

- (5) 耐衝撃性 (アイゾット衝撃試験) の測定
- 「(1)酸素指数の測定」において得られた射出試験片を幅10mm×長さ80mm×厚み4mmに切り出し、JIS K 7110に基づき、安田精機製作所製:万能衝撃試験機(型番258)を用い、ノッチ付(ノッチタイプA)、エッジワイズでアイゾット衝撃試験を行った。単位は、KJ/m²である。

[0119]

- (6) 耐熱性の評価
- 「(1)酸素指数の測定」において得られた射出試験片を110℃の熱風オーブン中に30分静置した。目視で判定を行い、変形が認められなかったものを○、わずかに変形が認められたが実用範囲内のものを△、明らかに変形したものを×とした。

 $[0 \ 1 \ 2 \ 0]$

- (7) 湿熱耐久性(成形体成形後の分子量保持率)
- 「(1)酸素指数の測定」において得られた射出試験片を、85℃×80重量%に調整したタバイエスペック製:恒温恒湿機LH-112中に、100時間静置した(以下、「湿熱耐久性条件」とする。)。

試験前後の乳酸系樹脂の分子量保持率(重量%)を下記の式から算出し、以下の判定を行った。

湿熱耐久性(%) = (湿熱耐久性条件下に置く前の樹脂組成物のMw) / (湿熱耐久性条件下に静置した後の樹脂組成物のMw) × 1 0 0

○ =分子量保持率:90~100重量%

△ =分子量保持率:50~ 74重量%

× =分子量保持率: 0~ 49重量%

[0121]

(8) 燃焼性 (UL94) の評価

実施例及び比較例で用いられる所定の樹脂原料を、東芝機械(株)製成形機 IS50E 50

40

10

(スクリュー径25mm)を用いて、L100mm×W10mm×t2mmの板材に成形した。この板材を用いて、Underwriters Laboratories社の安全標準UL94に従って測定を行い、以下の基準で燃焼性の評価を行った。

〇:10秒以内に自消した。(実用可能)

×:10秒以内に自消せず、全焼した。(実用上、問題を生じる。)

[0122]

(実施例1)

L体:D体=99:1であるカーギル・ダウ社製乳酸系樹脂:NatureWorks4031D(重量平均分子量20万、以下、「PLA1」と称する。)に、窒素系難燃剤である三和ケミカル(株)製「アピノン MPP-A」(ポリリン酸メラミン、以下、「難 10燃剤1」と称する。)を30%ドライブレンドし、上記「(1)酸素指数の測定」に記載の方法に従って、射出成形を行って射出試験片(UL94以外の試験用)を得ると共に、「(8)燃焼性(UL94)の評価」に記載の方法に従って、射出成形を行って射出試験片(UL94の試験用)を得た。相対結晶化度、酸素指数、分子量保持率及びUL94の評価結果を表1に示す。

[0123]

(実施例2)

実施例1で得られた射出試験片を熱処理オーブンで、80℃×2時間熱処理した。相対結晶化度、酸素指数、分子量保持率及びUL94の評価結果を表1に示す。

[0124]

(比較例1)

上記PLA1単体を用いた以外は実施例1にしたがって射出試験片を製造した。相対結晶化度、酸素指数、分子量保持率及びUL94の評価結果を表1に示す。

[0125]

(比較例2)

上記PLA1に、ノンハロゲンイオン性難燃剤である水酸化マグネシウム:協和化学製「水酸化マグネシウム」(以下、「比較難燃剤」と称する。)を30%ドライブレンドしたものを用いた以外は実施例1にしたがって射出試験片を製造した。相対結晶化度、酸素指数、分子量保持率及びUL94の評価結果を表1に示す。

[0126]

【表1】

			実放	 色例	比較例		
:			1	2	1	2	
	PLA1	(質量部)	100	100	100	100	
配合	難燃剤1	(質量部)	30	30			
	比較難燃剤	(質量部)				30	
熱処	熱処理の有無			あり	なし	なし	
相対	結晶化度	(%)	0	100	0	0	
酸	素指数		21.6	22.5	17.1	19.5	
4.7	分子量保持率		92	92	99	45	
カエ			0	0	0	×	
UL94			0	0	×	×	

40

20

[0127]

(実施例3~5、比較例3)

上記PLA1とガラス転移温度Tgが-45℃である昭和高分子(株)製脂肪族ポリエステル樹脂(ポリプチレンサクシネートアジペート、商品名 ビオノーレ3003、以下、「ビオノーレ」と称する。)を重量比で7/3の割合で混ぜ、金属酸化物である酸化ジル 50

コニウム「ファイヤーDT」(三酸化二アンチモンと酸化ジルコニウムの混合物、以下、「難燃剤 2」と称する。)を表 2 に示す量だけ添加してドライブレンドし、三菱重工(株)製:小型同方向 2 軸押出機を用いて、200℃でコンパウンドし、組成物ペレットを得た。この組成物ペレットを用いて、上記「(1)酸素指数の測定」に記載の方法に従って、射出成形を行って射出試験片(UL94以外の試験用)を得ると共に、「(8)燃焼性(UL94)の評価」に記載の方法に従って、射出成形を行って射出試験片(UL94の試験用)を得た。酸素指数、分子量保持率、アイゾット衝撃強度及びUL94の評価結果を表 2 に示す。

[0128]

【表 2】

				実施例					
			3	4	5	3			
	PLA1	(質量部)	70	70	70	70			
配合	ピオノーレ	(質量部)	30	30	30	30			
	難燃剤2	(質量部)	20	40	65	9			
酸氢	酸素指数			22.9	25.2	17.3			
ムフ	分子量保持率		93	90	82	95			
刀丁島	且体行于	評価	0	0	Δ	0			
アイゾッ	ド衝撃強度	(KJ/m²)	14	9	2	18			
UL94			0	0	0	×			

20

40

10

[0129]

(実施例6)

上記PLA1と、上記ビオノーレと、難燃剤としてシリコーン化合物であるDow Corning社製「Resin Modifier 4-7105」(以下、「難燃剤3」と称する。)と、加水分解防止剤として、バイエル社製カルボジイミド:スタバクゾールPを、PLA/ビオノーレ/難燃剤3/加水分解防止剤=60/10/28/2(重量%)でドライブレンドし、三菱重工製小型同方向2軸押出機を用い、200℃でコンパウン 30ドし、原料ペレットを得た。

[0130]

原料ペレットを、東芝(株)製:射出成形機TS170を用い、樹脂温200℃、金型温度40℃で、35×118×17mmの携帯電話の筐体(2ピース、重量22g)を射出成形した。次に、この筐体を枠に固定して、80℃で、10分間加熱し結晶化処理を行った。

この筐体に 0.5 gの金属枠と共に、 1.2 gのアクリル樹脂の窓をつけ、筐体表面に 2 液型ウレタン塗料でメタリックブルーに塗装を行い、実装ユニット、シールド板、ポリドーム、アンテナ収納ケース等の他の部品は、それぞれ既存の材料を用いて、携帯電話を組み立て、電話機能としては支障なく使用できることを確認した。

[0 1 3 1]

また、上記原料ペレットを用いて、上記「(1)酸素指数の測定」に記載の方法に従って、射出成形を行って射出試験片(UL94以外の試験用)を得ると共に、「(8)燃焼性(UL94)の評価」に記載の方法に従って、射出成形を行って射出試験片(UL94の試験用)を得、次に、これらの射出試験片を枠に固定して、80℃で、10分間加熱して結晶化処理を行った。表3に酸素指数、耐熱性、湿熱耐久性及びUL94の評価結果をまとめた。

[0132]

(実施例7)

無機充填材として、ホージュン製:有機化ベントナイトを用い、PLA1/ビオノーレ/ 50

難燃剤3/無機充填材=60/10/27/3 (重量%)と変更する以外は、実施例6にしたがって射出試験片を得、評価を行った。結果を表3に示す。

なお、上記有機化ベントナイトは、表面がトリメチルステアリルベンジルアンモニウムで 表面処理されたナノコンポジット用無機充填材である。

[0133]

(実施例8)

乳酸系樹脂の半分を、ピューラック社製ポリD乳酸:ピュラソーブポリマーPD(以下、「PLA2」と称する。)に変更する以外は、実施例6にしたがって、射出試験片を得た。表3に酸素指数、耐熱性、湿熱耐久性及びUL94の評価結果をまとめた。この時、ポリL乳酸とポリD乳酸とブレンドすることで、一部ステレオコンプレックスが 10 形成していることをDSCで確認した。

[0134]

(比較例4)

難燃剤と加水分解防止剤を添加せず、PLA/ビオノーレ=85/15 (重量%)と変更する以外は、実施例6にしたがって射出試験片を得、評価を行った。結果を表3に示す。

[0135]

【表3】

		実施例							
			6	7	8	4			
	PLA1	(質量部)	60	60	30	85			
	PLA2	(質量部)			30	-			
四日	ピオノーレ	(質量部)	10	10	10	15			
合	難燃剤3	(質量部)	28	27	28				
	加水分解防止剤	(質量部)	2		2				
	無機充填材	(質量部)		3					
	熱処理の有無		あり	あり	あり	あり			
	酸素指数		21.6	21.9	21.7	17.2			
	耐熱性		Δ	0	0	Δ			
	湿熱耐久性	(%)	94	91	95	32			
	小亚元(图) 入 1工	評価	0	0	0	×			
	UL94		0	0	0	×			

30

40

20

$[0\ 1\ 3\ 6\]$

【発明の効果】

この発明によれば、ノンハロゲン系非イオン性難燃剤又は窒素系難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物を用いるので、樹脂組成物の分子量低下を抑制しながら難燃性を発揮させることができる。

[0137]

また、得られる難燃性樹脂組成物から得られる成形品は、難燃性に優れ、特に家電部品、または、自動車部品用等に好適である。

フロントページの続き										
(51)Int.Cl.'				FΙ						テーマコード(参考)
C 0 9 K 21/02				С	09K	21/0	02			
C 0 9 K 21/10				С	09K	21/	10			
C 0 9 K 21/12				С	09K	21/:	12			
C 0 9 K 21/14				С	09K	21/:	14			
// C08L 101/16				C	08L	101/	16			
Fターム(参考) 4F071	AA43	AB18	AB19	AC12	AE01	AE07	AF47	BA01	BB03	BB05
	BB06	BB09	BC01	BC02	BC03					
4H028	AA05	AA08	AA11	AA23	AA29	AA30	AA31	AA38	AA40	AA49
	BA06									
43002	CF181	CP032	DE076	DE086	DE146	DE186	DH056	DK006	ER026	EU156
	EU196	FD136								
43200	AA04	BA05	BA14	DA01	DA12	DA17	EA00			

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成17年10月13日(2005.10.13) 【公開番号】特開2004-99703(P2004-99703A) 【公開日】平成16年4月2日(2004.4.2) 【年通号数】公開·登録公報2004-013 【出願番号】特願2002-261830(P2002-261830) 【国際特許分類第7版】 C 0 8 L 67/04 5/00 C 0 8 J C 0 8 K 3/22 C 0 8 K 5/16 C 0 8 L 83/04 C 0 9 K 21/02 C 0 9 K 21/10 C 0 9 K 21/12 C 0 9 K 21/14 // C 0 8 L 101/16 [FI] C 0 8 L 67/04 ZBP C 0 8 J 5/00 CFD3/22 C 0 8 K C 0 8 K 5/16 C 0 8 L 83/04 C 0 9 K 21/02 C 0 9 K 21/10 C 0 9 K 21/12

【手続補正書】

【提出日】平成17年6月3日(2005.6.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

C 0 9 K 21/14

C 0 8 L 101/16

【補正対象項目名】 0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献 3 において使用される生分解性プラスチックがポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルである場合、水酸化アルミニウム粉末や水酸化マグネシウム粉末等の水酸化物を添加すると、加水分解が生じてしまうため、特に、溶融コンパウンド中や溶融成形加工中に、大幅な分子量低下が起こりやすい。このため、得られる樹脂組成物や成形体に、強度等の物性の低下が生じてしまい、実用には適さなくなってしまう。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0039]

一般に、イオン性の難燃剤は、比較的広く知られている難燃剤である。この例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネートシリケート、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ポリリン酸塩が挙げられる。ところが、これらのイオン性難燃剤は、乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物に添加すると、混合溶融工程や溶融成形工程において、乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物の分子量低下、すなわち分解を惹起するので、実用に適さなくなってしまう。これは、このイオン性物質が、特に微量の水の存在下で、エステル結合の分解触媒として働くためと考えられる。

なお、ここで「イオン性」とは、酸と塩基の中和反応によってできたイオン結合によって分子が構成されているという意味である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0103]

上記押出発泡においては、発泡に好適な高い溶融張力を得るために、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ジーt-ブチルパーオキシシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシブタン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーオキャイド、t-ブチルパーオキシア・t-ブチルパーカース・t-ブルパーカース・t-ブルパーカー